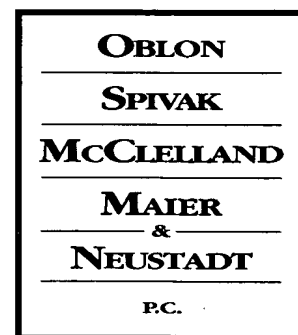




Docket No.: 220986US0X PCT

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313



ATTORNEYS AT LAW

NORMAN F. OBLON  
(703) 413-3000  
NOBLON@OBLON.COM

STEFAN U. KOSCHMIEDER, Ph.D.  
REGISTERED PATENT AGENT  
(703) 412-6463  
SKOSCHMIEDER@OBLON.COM

RE: Application Serial No.: 10/089,162

Applicants: Guy LUMIA, et al.

Filing Date: March 27, 2002

For: PROCESS FOR TREATMENT AND EXTRACTION  
OF ORGANIC CORK COMPOUNDS BY A DENSE  
FLUID UNDER PRESSURE

Group Art Unit: 1746

Examiner: CARRILLO, B.S.

SIR:

Attached hereto for filing are the following papers:

**Letter to the Examiner (2 pp.)**

**Request for Priority**

**Priority Document (1)**

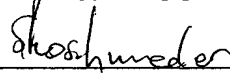
**Certification of English Translation**

**Certified English Translation of FR 99 12003**

Our check in the amount of \$0.00 is attached covering any required fees. In the event any variance exists between the amount enclosed and the Patent Office charges for filing the above-noted documents, including any fees required under 37 C.F.R. 1.136 for any necessary Extension of Time to make the filing of the attached documents timely, please charge or credit the difference to our Deposit Account No. 15-0030. Further, if these papers are not considered timely filed, then a petition is hereby made under 37 C.F.R. 1.136 for the necessary extension of time. A duplicate copy of this sheet is enclosed.

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
\_\_\_\_\_  
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000 (phone)  
(703) 413-2220 (fax)

Stefan U. Koschmieder, Ph.D.  
Registration No. 50,238

RECEIVED  
DEC 23 2003  
TC 1700



DOCKET NO.: 220986US0X PCT

IN THE UNITED STATES PATENT & TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF :

GUY LUMIA, ET AL.

: EXAMINER: CARRILLO, B.S.

SERIAL NO: 10/089,162 :

FILED: MARCH 27, 2002

: GROUP ART UNIT: 1746

FOR: PROCESS FOR TREATMENT AND :  
EXTRACTION OF ORGANIC CORK  
COMPOUNDS BY A DENSE FLUID  
UNDER PRESSURE

LETTER TO THE EXAMINER

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

Further to the Amendment and Request for Reconsideration filed with the Office on October 20, 2003, Applicants submit herewith a certified English translation of the priority document French Patent Application No. 99 12003 filed on September 27, 1999. The certified English translation of the priority document is submitted to antedate a reference cited by the Examiner against the claims of the present application (Taylor, et al, J. of Agricultural and Food Chemistry (200), 48 (6), pp. 2208-2211).

Applicants further submit herewith a certified copy of the French Application corresponding to the certified English translation mentioned above.

RECEIVED  
DEC 23 2003  
TC 1760

Applicants submit the claims are in condition for allowance and respectfully request their passage to Issue.

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618

Stefan U. Koschmieder, Ph.D.  
Registration No. 50,238

Customer Number

**22850**

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Guy LUMIA, et al.

GAU: 1746

SERIAL NO: 10/089,162

EXAMINER: CARRILLO, B.S.

FILED: March 27, 2002

FOR: PROCESS FOR TREATMENT AND EXTRACTION OF ORGANIC CORK COMPOUNDS BY A DENSE FLUID UNDER PRESSURE

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

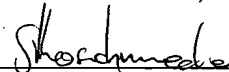
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
France	99 12003	September 27, 1999

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)  
☐ are submitted herewith  
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

Stefan U. Koschmieder, Ph.D.  
Registration No. 50,238

RECEIVED  
DEC 23 2003  
TC 1700



Informatique - Web

Aéronautique

Automobile

Technique - Manuel d'utilisation

● Médical - Pharmaceutique

Juridique ● Financier

Commercial - Marketing

## **DECLARATION**

**I, Mrs. MCKEAG, of A.R.T International BP 18 95410 GROSLAY France**

do hereby declare that I am conversant with the English and French languages and am a competent translator thereof.

I declare further that the following is a true and accurate translation into English of the  
**French Patent Application N° 99 12003 filed on September 27, 1999.**

Signed this 14th day of November 2003



B.P. 18  
95410 GROSLAY  
Tél : 01.39.34.70.70  
Fax : 01.39.34.70.77

**INPI**  
Institut National de  
la Propriété Industrielle<sup>1</sup>

-----  
**P A T E N T**  
-----

**CERTIFICATE OF UTILITY - CERTIFICATE OF ADDITION**

**OFFICIAL COPY**

The Director General of *Institut National de la Propriété Industrielle* <sup>1</sup> certifies that the document appended hereto is a certified true copy of an application for a certificate of patent rights filed with this office.

Issued in Paris, on: ..... 28 OCTOBER 2003

Signed: Martine PLANCHE  
Head of Patent Division  
on behalf of the Director General  
*Institut National de la Propriété Industrielle* <sup>1</sup>

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

Head Office  
26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 PARIS Cedex 08  
Telephone: 01 53 04 53 04  
Fax: 01 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)

---

<sup>1</sup> French Patent Office

**INVENTION PATENT, CERTIFICATE OF UTILITY**

Copyright code - Book VI

REQUEST FOR ISSUE

Confirmation of application by fax

This form should be filled in using upper case letters and black ink

Reserved for the INPI		NAME AND ADDRESS OF THE APPLICANT OR THE AGENT TO WHOM THE CORRESPONDENCE IS TO BE ADDRESSED	
Document submission date	27 September 1999	BREVATOME	
National registration number	99 12003	3, rue du Docteur Lancereaux	
Submission department	75 INPI PARIS	75008 PARIS	
Submission date	27 September 1999		
2. REQUEST Nature of the industrial patent		Permanent power of Correspondent's	
X Invention patent	Divisional request	Attorney number references	
	Initial request	7068, 12.06.98 B13335.3/PA	
Certificate of utility	Transformation of a	0153839400 FD 304/sabate	
	European patent request		
		Certificate of Utility No.	Date
Invention patent			
Research report written	Delayed	X Immediate	
The person making the application is requesting payments instalments		yes	no
Invention title (200 characters maximum)			
PROCESS FOR TREATMENT AND EXTRACTION OF ORGANIC COMPOUNDS FROM CORK BY A DENSE FLUID UNDER PRESSURE			
3. APPLICANT(S)		SIREN No.	APE-ANF code
Names and given names (underline the family name) or denomination		Legal form	
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE		limited company	
(Atomic Energy Commission)			
Etablissement public de caractère scientifique, technique et industriel (Public Scientific, Engineering or Industrial Type Establishment)			
SABATE S.A.			
Nationality	FRENCH	Country	
Complete address(es)		FRANCE	
31-33, rue de la Fédération		FRANCE	
75752 PARIS 15th district		FRANCE	
3 rue Salines Z.I. Oulrich			
66400 CERET			
Continue on a blank page if there is not enough room			
4. INVENTOR(S)	The inventors are the applicants	yes	X no
no, please supply a separate name		If the answer is	
5. REDUCTION IN FEES	Requested for the first time	Requested before being deposited,	
attach copy of the admission decision			
6. DECLARATION OF PRIORITY OR REQUEST TO BENEFIT FROM THE SUBMISSION DATE FOR A PREVIOUS REQUEST			
Original country	Number	Submission date	Nature of request
7. DIVISIONS	Prior to this application	No.	Date
		No.	Date
8. SIGNATURE OF THE APPLICANT OR THE AGENT		SIGNATURE OF THE PERSON RESPONSIBLE FOR RECEPTION	
(name and capacity of the signatory - registration No.)		SIGNATURE AFTER THE APPLICATION WAS REGISTERED AT THE INPI	
P. AUDIER		[signature]	
422.5/S002 [signature]			

**INPI**

National  
Patent Rights  
Institute

**INVENTION PATENT,  
CERTIFICATE OF UTILITY****INVENTOR'S NAME**

(if the applicant is not the  
inventor or the sole inventor)

**PATENTS ADMINISTRATION DIVISION**

26bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Tel.: 01 53 04 53 04 - Fax: 01 42.93.59.30

NATIONAL REGISTRATION No.

B 13335.3/PA

**INVENTION TITLE:**

PROCESS FOR TREATMENT AND EXTRACTION OF ORGANIC COMPOUNDS FROM  
CORK BY A DENSE FLUID UNDER PRESSURE

**THE UNDERSIGNED**

M. DES TERMES  
c/o BREVATOME  
3 rue du Docteur Lancereaux  
75008 PARIS

**IDENTIFIES (IDENTIFY) THE FOLLOWING AS INVENTOR(S)** (state the name, first  
names, address and underline the family name)

- |                             |                                            |
|-----------------------------|--------------------------------------------|
| 1) <u>LUMIA</u> Guy         | "La Mirandole"<br>30030 PONT SAINT-ESPRIT  |
| 2) <u>PERRE</u> Christian   | 7 allée Henri Daumier<br>26700 PIERRELATTE |
| 3) <u>ARACIL</u> Jean-Marie | 16 rue du Canigou<br>66500 TAURINYA        |
|                             | FRANCE                                     |

**NOTE:** Exceptionally, the inventor's name may be followed by the name of the company  
that employs him or her (attachment company) when it is not the same as the applicant  
company or holder.

Date and signature(s) of the applicant(s) or the agent

PARIS, 27 September 1999  
P. AUDIER  
422.5./S002



PROCESS FOR TREATMENT AND EXTRACTION OF ORGANIC  
COMPOUNDS FROM CORK BY A DENSE FLUID UNDER PRESSURE

This invention relates to a process for the treatment and extraction of organic compounds from cork using a dense fluid under pressure, and particularly a super-critical fluid.

5       Cork is a natural impermeable and lightweight material derived from the bark of some types of oak such as cork oak, most of which are found in countries bordering the Mediterranean, in Europe and in North Africa.

10       Cork is used particularly for making bottle corks used to close receptacles such as bottles containing liquids for food consumption, particularly wine.

Bottle corks have been used to close wine bottles for very many years.

15       About 15 billion bottles are closed in this manner throughout the world every year.

Cork is a natural product that has properties particularly well suited for conserving wine in bottles. Cork is elastic, resilient, compressible, has  
20 a high coefficient of friction, is impermeable to liquids, and has a sufficient permeability to gases to enable the exchanges necessary for the product to mature in bottles.

However, occasionally, some alterations to the  
25 smell and/or taste of the conserved liquid such as wine compromise the coherence of the natural pair consisting of the cork and the wine.

These alterations are all referred to under the generic term "corky taste".

It has been shown that most of these alterations are completely independent of the cork (stopper) and  
5 originate in the wine itself or in its preparation and storage.

However, other alterations are caused by the cork and a great deal of work has been done throughout the world to find the cause of the problem and to find a  
10 solution.

Thus, it has been found that corky tastes can be globally distributed into "genuine" corky tastes, cork tastes, and finally musty tastes.

A "genuine" corky taste is a putrid taste making  
15 the wine undrinkable. This defect is related to yellow stain, in other words growth of a higher fungus, *Armillaria mellea*.

Cork boards affected by yellow stain are usually put aside during the first cork board selection sort.

20 The frequency of this defect is of the order of 1 in 10 000 to 1 in 100 000.

The cork taste is due to the fact that cork is not inert towards wine. It provides aromatic compounds in variable proportions that can interact positively or  
25 negatively with the wine.

The presence of more or less accentuated undesirable tastes is related to preparation of cork, particularly the storage duration in the yard and boiling conditions.

30 The frequency at which these tastes occur can be minimised by respecting the *Code International des*

*Pratiques Bouchonnières* (International Cork cutter Practices Code).

A "corky taste" and a "musty taste" are very often confused. Musty tastes are fungus, forest undergrowth  
5 and mould type tastes related to the presence of organic molecules, the most frequently mentioned being methyl-isoborneol and its derivatives with a "musty and camphrous" smell, geosmine with an "earthy" smell, methylthio-ethyl-pyrazine with a "musty and sulphurous"  
10 smell, alcohols and unsaturated cetones in  $C_8$  with a "mushroomy" smell, and particularly chloroanisoles and especially 2,4,6-TCA (trichloroanisole) and 2,3,4,6-TeCA (tetrachloro-anisole).

These chloroanisoles, which smell very strongly  
15 and for which the perception threshold in water is between 0.03 and 4 ng/l, originate from methylation of slightly volatile chlorophenols that have a very mild smell. This reaction is carried out by a very large number of moulds and is equivalent to a chlorophenol  
20 detoxification reaction.

Chlorophenol type precursors may originate from different locations and from phytosanitary products, insecticide treatments, atmospheric pollution and cork degradation reactions, for example subsequent to some  
25 washing operations by hypochlorite.

Finally, particularly to eliminate "corky tastes" as much as possible, cork is subjected to various treatments and particularly cleaning operations.

Cleaning treatments and operations take place at  
30 different stages in the production or maintenance of

cork objects, for example such as bottle corks (stoppers).

A treatment consists of eliminating micro-organisms from the cork, responsible for the production of undesirable metabolites during the treatments themselves after finishing.

Thus, before the bottle corks are finished, they are washed with chlorine using lime chloride or hypochlorite followed by washing with oxalic acid using a traditional process, or washing with peroxide (hydrogen peroxide or peracetic acid), or using sulfamic acid, or they are washed with metabisulfite using a solution of  $\text{SO}_2$ .

After the bottle corks have been finished (washed or unwashed), they are treated by the injection of  $\text{SO}_2$ , by ethylene oxide or by gamma radiation.

The most frequently used process for eliminating volatile compounds responsible for tastes is the use of hot or boiling water, known as "boiling".

Thus, in the F. BORDAS process that was first used in 1904, the parts are placed in a chamber heated to  $120^\circ\text{C}$  for 10 minutes and a vacuum is then created, and then the pressure is restored by allowing steam to penetrate.

The chamber is then heated to  $130^\circ\text{C}$  for 10 minutes.

This old method has never been supported by any precise and evaluated data.

The CHAMPCORK process consists of putting parts in a chamber saturated with steam at  $130^\circ\text{C}$  and a pressure

of 180 kPa for 18 - 20 minutes. Atmospheric pressure is then restored.

All these techniques described above have many disadvantages, including:

- 5       - low efficiency towards organic compounds causing undesirable tastes;
- incomplete efficiency towards some micro-organisms.

Furthermore, most of the techniques mentioned use  
10 chemical products that introduce risks, nuisances and constraints, both for the personnel who are using them and for the environment.

Thus, operators are exposed to the risk of inhaling noxious substances, which makes it necessary  
15 to wear a mask, whereas the effluents generated by these treatments contain large quantities of compounds containing sulphur and/or chlorine and must be subjected to a long and expensive purification process before they can be rejected.

20       The document by MIRANDA, Ana M. et al, "High-pressure extraction of cork with CO<sub>2</sub> and 1,4 dioxane", Process. Technol. Proc. (1996), 12 (High Pressure Chemical Engineering), pages 417 - 422, discloses a process for the treatment of cork using high pressure  
25 mixes (170 bars) of CO<sub>2</sub> and dioxane within a temperature range from 160°C to 180°C. Suberine is extracted in this manner.

The conditions of the process disclosed in this document are completely incompatible with use of cork  
30 after treatment, particularly for the manufacture of bottle corks.

Document US-A-5 364 475 discloses a wood cleaning process, particularly a process for extraction of pentachlorophenol (PCP) type compounds or other non-ionic biocide organic compounds in which the wood is  
5 firstly cut into suitably sized pieces, and is then subjected to a treatment by a fluid in the super-critical state, for example CO<sub>2</sub>.

A modifying agent or co-solvent chosen among methanol, ethanol and acetone is preferably added to  
10 the super-critical fluid in a proportion of 1 to 10% by weight, which increases the extraction efficiency.

Similarly, document DE-A-4 223 029 discloses a process for extraction of tar oil from old wood or wood waste, in which the wood is firstly ground to a size of  
15 10 to 40 mm, and then is put into contact with a super-critical extraction fluid such as CO<sub>2</sub> or an aliphatic hydrocarbon with 3 to 5 carbon atoms for a sufficiently long time to reduce the concentration of tar oil to a required threshold.

20 A co-solvent such as ethanol or isopropanol can be added to the super-critical fluid with a content of 2 to 5% by volume of the moisture content in the wood.

Document WO-A-98/16288 applies to a process and an installation for the extraction of inorganic and/or  
25 possibly organic polluting compounds by a super-critical fluid such as CO<sub>2</sub>, starting from a material such as wood.

The extracted polluting organic compounds are particularly polychlorobiphenyls, chlorophenols and  
30 polychlorophenols (PCP), lindane, polyaromatic organic

compounds, insecticides, fungicides, and other additives that might be found in the wood.

A co-solvent such as water may be added to the super-critical fluid in proportions of 5 to 20% by weight.

None of the processes described above using a dense fluid under pressure is applied to cork, but cork is an extremely specific material for which the properties are very different from the properties of wood, mainly in terms of elasticity and density.

The study of the prior art described above shows that there is a need that has not been satisfied for a process for the treatment or cleaning of cork in order to eliminate contaminating and polluting organic compounds such as chlorophenols and chloroanisoles responsible particularly for undesirable tastes and smells.

There is still a need for a process for cleaning cork in order to selectively eliminate the said contaminating organic products without also affecting some other organic compounds such as suberine, ceroids, lignin and cellulose that confer desirable or even essential properties to the cork, particularly in view of its use for the manufacture of bottle corks.

Preferably, this process must also simultaneously eliminate or limit the presence and proliferation of micro-organisms such as bacteria and fungi in cork.

The purpose of this invention is to provide a cork treatment process that satisfies a number of requirements including all the needs and requirements mentioned above.

Another purpose of this invention is to provide a process for the treatment of cork that does not have the defects, disadvantages, limitations and disadvantages of processes according to the prior art and that solves problems with processes according to the prior art.

This purpose and other purposes are achieved according to the invention by a process for the treatment of cork or a cork-based material in which the cork or the said cork-based material is put into contact with a dense fluid under pressure at a temperature of from 10 to 120°C and at a pressure of from 10 to 600 bars.

"Cork" refers to materials made exclusively of cork, while cork-based material treated by the process according to the invention refers to materials usually containing a high proportion of cork, composite cork-based materials, etc.

As we will see later, cork or the cork-based material may be shaped or unshaped.

Under the temperature and pressure conditions of the process according to the invention, cork or the cork-based material can be cleaned and/or decontaminated with an excellent efficiency.

In other words, with the process according to the invention, it is possible to extract and / or eliminate all or almost all contaminants, pollutants and undesirable organic compounds located in cork or the cork-based material, without affecting the content of compounds naturally present in cork or the cork-based material such as ceroids, suberine, lignin and



cellulose, or at least keeping them at an acceptable level.

These compounds and their contents confer the necessary and essential properties to cork for most of its applications, and particularly for the manufacture of bottle corks.

Therefore, the properties of cork related to these compounds and their contents, are not deteriorated by the treatment in the process according to the invention.

In particular, these properties are physical, chemical and organoleptic.

The process according to the invention can be used to obtain cork or a cork-based material for which the properties after treatment are excellent, and are equivalent to or better than the properties of cork or the cork-based material treated by processes according to the prior art, without any of their disadvantages.

Thus, and as already mentioned above, due to the drastic temperature and pressure conditions involved, the process disclosed in the document by MIRANDA et al. causes a considerable deterioration of the properties of cork, such that they become completely incompatible with use of cork after this treatment for the manufacture of bottle corks. Furthermore, the purpose of this document is fundamentally different, since unlike the process according to the invention, the objective is to extract suberine from cork, and not to keep the suberine in cork in order to preserve its properties.

Similarly, the process disclosed in this document is not intended to extract or specifically eliminate undesirable organic compounds, which is the essential purpose of this invention.

5       According to the invention, use of the fluid in the dense state under pressure under the conditions defined above can advantageously replace and / or improve conventional cork cleaning and / or decontamination processes.

10       According to the invention, the fluid in the dense state under pressure is preferably put into contact with cork or the cork-based material at a pressure of 100 to 300 bars and at a temperature of 40 to 80°C.

15       Also preferably, the said dense fluid under pressure is a fluid in the super-critical state, in other words the dense fluid is under a pressure and at a temperature such that the fluid is in the super-critical state.

20       Thus, in the process according to the invention, a gaseous compound for example is used under normal temperature and pressure conditions, and its density is increased by increasing its pressure. The temperature can also be modified to enter the range in which the fluid is in the dense state and under pressure, 25 preferably in its super-critical state. Those skilled in the art will find it easy to define this range.

30       According to the invention, the extractive properties of the fluid can be varied in a controlled manner by varying the pressure and the temperature parameters while remaining within the dense range under pressure, and preferably within the super-critical

range for the fluid concerned; thus, increasing the pressure and temperature increases the solubilisation capacity, whereas reducing the pressure reduces the viscosity and increases the diffusivity.

5        Thus, according to the invention, during the treatment it is possible to carry out compression/decompression cycles, preferably very fast cycles for example with an amplitude of the pressure variation from 10 to 100 bars and time intervals  
10        varying from ten seconds to a few minutes, for example 10 minutes, the complete process continuing for example for between 1 and several hours, for example 10 hours.

      This increases the penetration of the solvent fluid into the material, which has the result of  
15        improving the cleaning performances and the internal flexibility of the cork.

      The advantages of the process according to the invention are essentially related to the specific characteristics of fluids in the dense state under  
20        pressure, and particularly in the super-critical state, and due to the fact that, surprisingly, this technique can be applied to cork.

      Considering the considerable differences between the properties of wood and cork, it was absolutely  
25        unpredictable that a process similar to the process for treating wood could also be applicable to cork or to cork-based materials.

      The fluid used may for example be chosen among carbon dioxide; sulphur hexafluoride; nitrous oxide;  
30        nitrogen monoxide; light alkanes, for example with one to five carbon atoms such as methane, ethane, propane,

butane, isobutane, pentane; alkenes such as ethylene and propylene; and some organic liquids such as methanol and ethanol; etc.

Obviously, any compound that can be in a dense  
5 state under pressure, and particularly in a super-critical state, can be used, if use of this compound is compatible with cork or cork-based materials.

Carbon dioxide is preferred since it has the advantage that it is relatively easy to use; it is  
10 inexpensive, non-toxic, non-inflammable and has easily obtainable critical conditions (critical pressure  $P_c = 7.3$  MPa and critical temperature  $T_c = 31.1^\circ\text{C}$ ).

$\text{CO}_2$  in the dense state under pressure, a liquid or super-critical, solubilises most organic compounds with  
15 molar masses less than or equal to 2000 g/mole. Therefore it is an excellent solvent for organic compounds called "undesirable compounds", for example such as pentachlorophenol (PCP) and tri or tetrachloroanisoles (TCA and TeCA) originating from the  
20 natural content in cork and / or accidental contamination.

The relative chemical inertia of  $\text{CO}_2$  in the dense state makes it particularly suitable for use in a process designed to clean cork or a cork-based  
25 material, particularly when this cork or this material is intended to be used to make parts for food applications such as bottle corks.

Furthermore, the low viscosity of  $\text{CO}_2$  in the dense state, its high diffusion coefficients and its very low  
30 interface tension enable cleaning of cork parts with complex shapes and complex physical characteristics,

particularly in the presence of adsorption phenomena, either on the surface of the part or internally.

The advantages of CO<sub>2</sub> also include the fact that it can be used as a complement to or as a replacement  
5 for conventionally used processes:

- an almost perfect extraction efficiency for undesirable organic compounds, due to specific physicochemical characteristics;

- an almost zero residual effluent volume,  
10 limited strictly to recuperation of extracted pollutants (including PCP and TCA) and recycling of purified CO<sub>2</sub> gas;

- a large saving, for example in terms of solvent due to the lack of treatment or recuperation of  
15 effluents, or due to the use of inexpensive CO<sub>2</sub>;

- respect of the environment, since the process generates no or very few aqueous effluents;

- modularity of the dissolving capacity of the molecule that varies as a function of usage conditions,  
20 in other words the pressure and the temperature, in order to adapt to the nature of the products to be extracted and / or the required application.

In other words, the pressure and temperature characteristics can be used to control a fluid for  
25 which the dissolving capacity can be varied in terms of solubilisation, and particularly contaminating, polluting and undesirable compounds of cork, and the extraction dynamics particularly within the porous solid matrix from which the cork is formed.

30 The excellent volatility of CO<sub>2</sub> under normal conditions (temperature and pressure) characterises it

as a dry solvent not requiring any drying step after cleaning. Furthermore, CO<sub>2</sub> does not leave any residual trace on the treated part.

Treatment in a CO<sub>2</sub> atmosphere can avoid risks of  
5 oxidation and improve the final surface condition of the part.

Preferably, according to the invention, a "co-solvent" compound is added to the dense fluid under pressure. The addition of this type of co-solvent to a  
10 dense fluid under pressure within the specific context of treatment of cork, is not described or even suggested in the prior art.

Surprisingly, according to the invention, it was observed that the addition of a co-solvent to the dense  
15 fluid under pressure can result in total extraction of contaminating and polluting organic compounds, in other words undesirable compounds, from cork or a cork-based material.

As mentioned above, the addition of the co-solvent  
20 guarantees selective extraction of undesirable organic compounds, while maintaining acceptable levels of the content of compounds naturally present in the cork such as ceroids, suberine, lignin and cellulose.

In other words, the addition of an appropriate co-solvent is a means of controlling the selectivity  
25 towards the extraction of pollutants, contaminants and undesirable organic compounds that are to be eliminated and extracted.

Furthermore, and completely surprisingly, it has  
30 been observed that the addition of a co-solvent causes a reduction in the growth of micro-organisms very much

greater than the reduction obtained with CO<sub>2</sub> alone, due to a type of synergy effect, and this reduction in the growth of micro-organisms can change from a factor of 100 to a factor of 1 million when the co-solvent is added.

According to the invention, the said co-solvent is chosen for example from among water, aqueous solutions, alcohols, for example aliphatic alcohols from 1 to 5 C such as ethanol, methanol, butanol, cetones such as acetone, and their mixtures.

Among aqueous solutions, it is worth mentioning buffer solutions for example such as phosphate and/or hydrogensphosphate solutions, etc., to stabilise the pH of the process; antibiotic solutions such as penicillin and / or antifungal solutions, to increase the elimination of micro-organisms; anti-oxidant solutions such as ascorbic acid to stabilise the material, etc.

According to the invention, the said co-solvent is added to the dense fluid under pressure with a content of 0.01 to 10% by weight, and preferably 0.02 to 1% by weight and even more preferably 0.02 to 0.1% by weight.

If the co-solvent is water, part of it may already be present in cork, and only the necessary quantity to give the concentrations mentioned above will be added to the super-critical fluid.

Thus, the invention also relates to a process for selective extraction of contaminating organic compounds from cork or a cork-based material, in which the said cork-based material is treated by bringing it into contact with a dense fluid under pressure under the

temperature and pressure conditions according to the invention, a co-solvent being added to the dense fluid under pressure.

5 The contaminating or polluting organic compounds mentioned above, to which the process according to the invention can be applied, are organic compounds that could be located in cork and that form pollutants or contaminants that must be eliminated to enable use of cork or the cork-based material without any  
10 disadvantages.

Other organo-chlorinated compounds such as lindane and polyaromatic organic compounds (HPA) may also be extracted using the process according to the invention.

15 The process according to the invention is also applicable to the extraction of organic compounds such as triazole, synthetic pyrethroids, insecticides and fungicides that may be present in cork.

Note that for simplification reasons, the term "organic compounds" is frequently used in the plural in  
20 the description, although it is obvious that the process according to the invention may apply to a single organic compound.

According to the invention, the said extracted contaminating, polluting organic compounds are  
25 essentially and preferably the organic compounds responsible for undesirable tastes and/or smells.

An "undesirable" taste or smell usually means a taste or a smell that is not required in cork, particularly under the conditions under which it is  
30 used, for example when coming into contact with a consumable liquid.



An "undesirable" taste or smell can generally be defined as a taste or smell considered to be "unpleasant" by most users.

These compounds responsible for undesirable tastes  
5 and / or smells are usually (poly)chlorophenols and other phenolic compounds and (poly)chloroanisoles and other derivatives of anisole, and particularly pentachlorophenol (PCP), trichloroanisole (TCA) and tetrachloroanisole (TeCA).

10 The compounds mentioned above are present in cork either naturally or in an induced manner.

As already mentioned above, surprisingly the extraction process according to the invention can be used for complete and selective elimination of organic  
15 compounds responsible for undesirable tastes and / or smells in cork, while keeping the content of a number of compounds such as ceroids, suberine, tannins, lignin and cellulose conferring physical, chemical and organoleptic and mechanical qualities essential to  
20 cork, particularly when it is used for the production of bottle corks, at a suitable level.

The elimination of undesirable organic compounds and particularly TCA, without simultaneously eliminating ceroids necessary particularly for the good  
25 mechanical behaviour of a bottle cork, is a surprising effect of the process according to the invention and is not described or suggested by the prior art.

The process thus satisfies a need that has not been satisfied for a long time in the state of the art  
30 and overcomes a widespread preconception among professionals in the cork business by which it is

impossible to selectively eliminate undesirable compounds without affecting beneficial compounds.

Within the context of the extraction process according to the invention, the fluid used is preferably CO<sub>2</sub> and the co-solvent, chosen from among water and aqueous solutions is added to the CO<sub>2</sub> under pressure with a content of 0.01% to 10% by weight.

According to the invention, a selective extraction of pollutants and contaminants can be achieved together with a reduction (by synergy) of the growth of micro-organisms at contents of the co-solvent as low as 0.01% by weight, for example 0.02 to 1% by weight, and preferably 0.02 to 0.2% by weight.

The temperature and pressure ranges involved during the extraction or treatment operation can vary, provided that the fluid always remains a dense fluid under pressure, preferably in a super-critical state, and that compression / decompression cycles can also be carried out, as mentioned above.

The temperature and pressure ranges depend particularly on the nature of the fluid used.

These temperature and pressure ranges have already been mentioned above and are particularly applicable to CO<sub>2</sub>.

These conditions can be maintained throughout the duration of the process, or simply at the beginning of the extraction or treatment process, in which these conditions correspond to a high density and a high temperature - the overriding phenomenon being solubilisation - in order to very quickly extract compounds outside the matrix.

In general, the treatment or extraction time (in other words the time during which cork or the cork-based material is left in contact with the dense fluid under pressure) is between one or a few minutes, for example 10 minutes, or one or a few hours, for example 10 hours, depending on the fluid flow and the quantity of materials to be treated.

After a few minutes, in other words for example after 5 to 20 minutes, and when the pressure and temperature conditions according to the process are applied to the materials, the extraction takes place very quickly due to a very high diffusion capacity.

After reaching equilibrium, for example after 30 to 60 minutes, it can be considered that extraction is complete with an efficiency for example close to 99.9%.

Extraction efficiencies are always very high, even for compounds containing chlorine, for which the efficiency is better than 85%, for example 98%.

The solvent content used, in other words the weight of the dense fluid - solvent - preferably supercritical, used compared with the weight of cork or the cork-based material, is usually 10 to 100 kg of fluid / kg of cork or cork-based material.

Advantageously, the process according to the invention comprises a fluid recycling step after the extraction or treatment and after one or more physicochemical separation steps, in order to separate the fluid from the extracts.

Conventionally, the first separation steps consist of reducing the density of the fluid by a series of

pressure reductions and temperature increases in order to get closer to the gaseous state.

The dissolving capacity of the fluid drops, and thus some of the extracts solubilised in the extraction  
5 step are recovered.

Thus, the process according to the invention for the extraction or treatment of cork can be used to physically separate, at the end of treatment, the useable cork or the cork-based material usually  
10 representing about 90 to 99% of the initial product, from undesirable, natural or artificial organic products representing less than about 1% to 10% of the initial product and that can be manipulated, treated and eliminated specifically and therefore can be easily  
15 controlled, while the gas or fluid may advantageously be recycled so that it can be used for another extraction or another treatment.

Consequently, the treatment or extraction process may be done in a closed circuit or in a loop which  
20 means that advantageously, due to an initial and constant content of a fluid such as CO<sub>2</sub>, the undesirable organic compounds can be gradually depleted from the cork or the cork-based material.

More precisely and after the extraction process  
25 itself, the process according to the invention advantageously comprises one or more steps, for example up to three physicochemical separation steps in which the density of the fluid is reduced, for example by a series of pressure reductions and temperature  
30 increases, preferably between 1 and 3, in order to get closer to the gaseous state.

For example, the conditions in these successive steps may be 90 bars and 50°C, 70 bars and 40°C, 50 bars and 40°C.

5 Since the isolating capacity of the fluid is reduced, the extracts previously solubilised in the extraction step are thus recovered.

These extracts are in the form of more or less fluid concentrated liquids and may be treated specifically and possibly destroyed in the case of  
10 pollutants.

The gas obtained at the end of the separation step is preferably recycled to the extraction step, where it is reconditioned in order to restore temperature and pressure conditions so that it is in a super-critical  
15 state, the gas can thus be firstly cooled to atmospheric pressure, stored in liquid form and then heated and compressed before being sent to the extraction process itself.

Before being recycled, the gas is preferably  
20 purified, for example by active carbon, in order to eliminate traces of volatile organic products that were not separated in the previous step.

Thorough purification of the gas is usually necessary, otherwise extraction performances will be  
25 very much reduced.

According to the invention, cork or the cork-based material may also be subjected to a mechanical and / or chemical treatment, before the treatment or extraction using the dense fluid under pressure.

A mechanical and / or chemical treatment usually means a known treatment as described above within the context of the presentation of the prior art.

This treatment is preferably a treatment using hot  
5 or boiling water, usually called a "boiling" treatment.

According to the invention, cork or the cork-based material is shaped before or after the said treatment or the said extraction using the dense fluid under pressure; either earlier than the said mechanical  
10 and / or chemical treatment, if any, preceding the said treatment or the said extraction by the dense fluid under pressure; or later than the said mechanical and / or chemical treatment, if any, after the said treatment or the said extraction by the dense fluid  
15 under pressure.

In other words, in the process according to the invention, the part or parts to be cleaned, in other words the unprocessed parts before or after stamping and before or after the mechanical and / or chemical  
20 treatment, and preferably the boiling treatment, are put into contact with the fluid in the dense state under pressure.

This shaping, working or stamping is intended to bring cork or the cork-based material, usually pure  
25 cork, into the shape required for the planned use, which may be boards, stamped or moulded bottle corks, for example bottle corks made of composite materials, cork parts used for the manufacture of objects or devices made for food or non-food applications.

30 We saw above that the process according to the invention is particularly suitable for preparing cork

or a cork-based material with optimum qualities for manufacturing a bottle cork.

Thus, the invention also applies to a process for manufacturing bottle corks made of cork or made of a  
5 cork-based material, that includes at least one treatment or extraction step as described above.

The invention also relates to an installation for manufacturing parts such as bottle corks made of cork or made of a cork-based material, that includes an  
10 installation for the treatment or extraction of the said material by bringing it into contact with a dense fluid under pressure, under the conditions described above.

This step may be included at any point in the  
15 process for manufacturing bottle corks.

Bottle corks prepared according to the invention are particularly useful for closing off receptacles such as bottles, barrels, drums or other receptacles containing food products and preferably liquids such as  
20 wine products.

Finally, the invention relates to a process for disinfection of cork or cork-based material and / or making it aseptic by bringing the said material into contact with a dense fluid under pressure, to which a  
25 co-solvent is added.

The invention will be better understood after reading the following description with reference to the attached drawings, in which:

- figure 1 diagrammatically shows a sectional  
30 lateral view of an example installation for an embodiment of the process according to the invention;

- figure 2 is a graph showing the cleaning efficiency E as a percentage of cork parts with PCP and TCA supplements, boiled (at right) and unboiled (at left) for different treatment times t (in hours) and  
5 different densities of CO<sub>2</sub> (in g/l), the columns with close cross-hatching being applicable to PCP (pentachlorophenol) and columns with wide cross-hatching being applicable to TCA (2,4,6-trichloroanisole);

10 - figure 3 contains a graph showing the evaluation of the mechanical strength of "tubed" bottle corks cut from cork boards treated and not treated by CO<sub>2</sub>, and boiled and unboiled control parts;

The mechanical strength was evaluated by measuring  
15 compression pressures (PC) and return pressures (Pret).

- Figure 4 is a graph showing the logarithmic variation, variation (log), of microbial growth as a function of the applied temperature (T (°C)) during the treatment by CO<sub>2</sub> only (curve in dashed lines) or by CO<sub>2</sub>  
20 plus water (curve with solid lines).

Figure 1 diagrammatically shows a sectional lateral view of the installation according to the invention.

Obviously, a figure of this type only shows an  
25 exemplary embodiment of an installation and is only given for illustrative purposes and is in no way restrictive.

This figure shows means of bringing the cork or cork-based material into contact in the form of an  
30 extractor or autoclave (1).



This type of extractor can resist the pressure applied in the process according to the invention and it is also provided with heating and temperature regulation means in the form of a thermostat controlled  
5 double shell (2), inside which a suitable heat transporting fluid (3), (4) can circulate.

The volume of the extractor or autoclave is variable, and depends particularly on the quantity of cork to be processed; it can easily be determined by  
10 those skilled in the art.

The cork or cork-based material parts to be treated (5), for example in the form of boards, sheets or bottle corks, are put into the extractor, and these parts are preferably placed on one or more supports or  
15 grills.

Figure 1 shows only one extractor (1) in the installation, but it is quite obvious that the installation may comprise several extractors (for example 2 to 10 laid out for example in series).

20 The installation also comprises means of bringing a fluid, such as  $\text{CO}_2$  to the dense state under pressure, for example to the super-critical state.

Thus in figure 1, the fluid, for example  $\text{CO}_2$ , from a recycling pipe (6) and / or possibly a storage and  
25 make up reservoir, for example  $\text{CO}_2$  (7) penetrates through a valve (8) into a liquefaction reservoir (9) provided with temperature regulation means in the form of a thermostat controlled double shell (10), inside which a suitable heat transporting fluid (11, 12) can  
30 circulate.

The said fluid such as CO<sub>2</sub> is thus liquefied and circulates through a flowmeter (13), and is then pumped and compressed by a pump (14), for example a membrane type or piston type compression pump, or for example by a compressor to the extractor (1).

Before being introduced into the extractor (1) through a valve (15), the fluid, for example pumped CO<sub>2</sub>, is heated in an exchanger (16) called a "super-critical" exchanger in which it is heated until it is under conditions in which it is in the form of a dense fluid under pressure, and in particular a dense super-critical fluid.

In other words, the fluid is heated above its critical temperature in this exchanger, which for example is 31.1°C for CO<sub>2</sub>.

Figure 1 also shows means of injecting a co-solvent in the form of a high pressure pump (17) supplied by a co-solvent reservoir (18) that progressively adds a known quantity of co-solvent in the compressed fluid through a pipe (19) connected to the fluid supply pipe to the extractor (1), on the input side of the exchanger (16) and on the output side of the compression pump (14).

Therefore, the temperature of the mix consisting of the compressed fluid and the co-solvent is increased to the working temperature through the exchanger (16).

According to the invention, the fluid and co-solvent mix impregnates the parts to be treated (5) made of cork or cork-based material, for example cork boards or bottle corks already stamped, in the chamber

of the extractor (1), and extracts the undesirable contaminating chemical compounds.

One or more parts may be treated simultaneously, depending on the size of the parts to be treated.

5       The impurities contained in the fluid such as CO<sub>2</sub> will increase more or less as a function of the contact time between the two bodies, provided that the solubility is not too great, by sparging.

10       Thus, the super-critical fluid at the inlet to the extraction autoclave (1) will be a homogeneous fluid solution such as CO<sub>2</sub> and co-solvent.

15       The cork content could also be mixed with a known proportion of co-solvent before the extraction operation, in other words before the fluid is added into the autoclave.

20       The current of fluid such as CO<sub>2</sub>, in which compounds extracted from the cork are solubilised, is then sent to separation means connected to the top of the extractor or the autoclave (1), and for example comprising three cyclone type separators (20, 21, 22) connected in series, each of them being preceded by an automatic pressure reduction valve (23, 24, 25).

25       Three cyclone type separators (20, 21, 22) are shown in figure 1, but it is obvious that the number, type and sequence of the separators can vary.

The pressure reduction applied to the fluid takes place at constant temperature.

30       Organic compounds extracted from cork, firstly in liquid form and secondly as gases, for example CO<sub>2</sub>, are separated or demixed in each separator.

Compounds extracted from cork are drawn off (26, 27, 28), for example at the bottom of the separators, and are recovered and then other separation, extraction or purification operations, for example centrifuging, settlement or liquid / liquid extraction are possibly carried out on them, or they may be destroyed.

The gas derived from the separation, such as CO<sub>2</sub>, is cleaned and is then sent to fluid recycling means that comprise essentially a pipe (6) and a "cold" exchanger (26) or liquefier, for example in the form of a thermostat controlled chamber, to be sent to the low temperature liquid reserve (9) kept cool by a cooling bath that cools and liquefies the fluid (11, 12) such as CO<sub>2</sub>.

The cleaning means (29) have been shown in figure 1 as a reflux column or an active carbon column (29) placed on the fluid recycling means.

Finally, the installation comprises regulation means (not shown), particularly for the pressure, in the different parts of the process, that comprise a regulation system composed of pressure sensors, regulators and pneumatically controlled needle valves.

The invention will now be described with reference to the following examples that are given for illustrative purposes and are in no way restrictive.

#### Examples

Cork samples were treated or cleaned using the process according to the invention, using an installation similar to that shown in figure 1, the fluid being dense CO<sub>2</sub> under pressure.

More precisely, this installation comprises:

- a CO<sub>2</sub> reserve in the form of a sphere containing about 300 kg, this type of sphere being commercially available;
- 5       - a liquefier in the form of a steel chamber occupying about 2 litres and with a low temperature thermostat control, by means of a cooling bath;
- a 0 to 300 bar compression pump with a maximum flow of 10 kg/h;
- 10       - a 0 to 300 bar co-solvent pump to gradually add a co-solvent such as water at about 0.01 to 0.1% by weight, into the dense CO<sub>2</sub> under pressure;
- a super-critical exchanger in the form of a thermostat controlled double shell;
- 15       - an extractor in the form of an autoclave with a volume of 6 litres and a maximum pressure of 300 bars provided with a double shell;
- three cyclone type separators provided with automatic pressure reduction valves.
- 20       The cork parts to be treated are placed in the autoclave and are in the form of boards or sheets with dimensions equal to a few tens of centimetres.
- The cork parts to be treated are divided into two different batches:
- 25       - a first batch of cork parts was boiled in accordance with normally accepted practices for this type of material; namely immersion for 1 h 30 in water at 100°C;
- a second batch of cork parts was unboiled.
- 30       The two batches were subjected to a supplementation treatment with an aqueous solution of

PCP (pentachlorophenol) and TCA (trichloroanisole) by dipping in a receptacle for several hours, namely from 1 to 5 hours, with ultrasound action to complete impregnation of cork parts.

5       The content of PCP and TCA in the cork parts is measured before and after treatment of these parts by the process according to the invention.

These measurements are made by grinding the sample, liquid-solid extraction, transformation into  
10 acetate for the PCP, purification on cartridge and analyses by gaseous phase chromatography and mass spectrometry.

Mechanical tests are also carried out on bottle corks "tubed" from treated and untreated, boiled and  
15 unboiled cork parts (boards). These tests are as follows:

- measurement of the compression pressure (PC) that consists of measuring the pressure to be applied to reduce the nominal diameter of a 24 mm bottle cork  
20 down to 16 mm, which is the compression diameter of a bottle-corking machine;

- measurement of the return pressure (Pret) that is the measurement of the pressure exerted by the bottle cork while it returns from 16 mm, which is the  
25 compression diameter of a bottle-corking machine, to 21 mm, which is the maximum diameter of a bottle neck.

Finally, microbial flora culture tests for yeast, moulds, mesophilic aerobic germs, enterobacteria, coliforms, bacillus and sulfite-reducing anaerobia,  
30 were carried out by counting on specific seeding media and evaluated by the reduction in the logarithm of the

growth of this flora after treatment by CO<sub>2</sub> in the dense state under pressure, with and without water as co-solvent.

Examples 1 and 2 given below are more particularly related to the elimination of organic compounds from cork samples that had previously been supplemented to make their contents very much greater than contents normally encountered in cork production intended for manufacturing bottle corks.

10

Example 1

Parts (boards) made of cork representing a total quantity of about 400 g of product were treated using the process according to the invention.

15 No prior boiling treatment was done on these parts.

The initial content of PCP and TCA after an analysis using the operating method defined above, was found to be 75 ppb for each contaminating product.

20 The operating conditions of the process according to the invention are generally as follows:

- co-solvent: distilled water at about 0.2°/∞;
- operating pressures: from 100 to 300 bars;
- temperature: about 50°C;
- 25 - treatment time: from 1 to 5 hours;

At the end of this treatment, these cork parts are analysed to determine the residual content of PCP and TCA.

The mechanical strength of the bottle corks "tubed" from these boards is also measured by making

30

measurements of the compression pressure "PC" and the return pressure "Pret" described above.

For the final evaluation, measurements were also made on bottle corks tubed from control parts (boards) not treated using the process according to the invention in order to compare the mechanical strength obtained after treatment using the process according to the invention, with the strength obtained in the absence of any treatment using this process.

Figure 2 shows the results obtained in terms of cleaning efficiency as a percentage, which is defined as the ratio of the contaminant masses (PCP or TCA), measured by analysis in parts before and after cleaning using the process according to the invention, and using the following formula:

$$\text{Efficiency \%} = \left(1 - \frac{\text{contaminant mass after treatment}}{\text{contaminant mass before treatment}}\right) \times 100$$

The cleaning efficiency is shown in figure 2 for different treatment durations and for each contaminant PCP and TCA.

Figure 3 shows the results obtained for evaluation of the mechanical strength (in N/cm<sup>2</sup>) of bottle corks tubed from treated and untreated cork parts (boards), using measurements of the compression pressure "PC" and the return pressure "Pret".

A control sample that was not treated using the process according to the invention is used as a reference.

Refer to table 1 for information about the results of tests on the mechanical strength of bottle corks.



tubed from treated and untreated cork boards using the process according to the invention.

The table also shows specific conditions for the treatment according to the invention used in this  
5 example.

#### Example 2

The process according to the invention was used to treat cork parts (boards), with a total quantity of  
10 about 400 g of product.

Unlike example 1, these parts were previously subjected to a boiling treatment (immersion for 1 h 30 in water at almost 100°C).

The initial content of PCP and TCA determined by  
15 analysis using the operating method described above, was found to be 50 ppb for each contaminating product.

The same measurements described in example 1 were made on the cork parts (boards).

These measurements were also made on bottle corks  
20 made from the control part not treated by the process according to the invention.

As in example 1, the results for the cleaning efficiency are shown in figure 2; whereas the results for the mechanical strength of bottle corks tubed from  
25 the parts (boards) are shown in figure 3 and are also given in table 1.

Table 1

Boiled boards (B)			PC (N/cm <sup>2</sup> )	Pret (N/cm <sup>2</sup> )
120 bars, 60°C, 1h, 6.5 kg/h	Test P1	Control sample B	26	1.8
		BP1	28	1.8
250 bars, 60°C, 5h, 10 kg/h	Test P2	Control sample B	26	1.8
		BP2	30	1.8
Unboiled boards (AVB)			PC (N/cm <sup>2</sup> )	Pret (N/cm <sup>2</sup> )
120 bars, 60°C, 1h, 6.5 kg/h	Test P1	Control sample AVB	29	1.6
		AVBP1	26	1.7
250 bars, 60°C, 5h, 10 kg/h	Test P2	Control sample AVB	29	1.6
		AVBP2	27	1.9

\*PC: compression pressure

Pret: return pressure

5

An analysis of the results given in examples 1 and 2 for the cleaning efficiency (figure 2), shows that the efficiency obtained after treatment according to the invention using dense CO<sub>2</sub> under pressure is very close to 100%, both for extraction of PCP for which the efficiency varies from 84 to 100%, and for extraction of TCA which is 100% in all cases.

In example 1 for unboiled samples, the efficiency ranges from 84 to 92% for extraction of PCP, which gives a residual content of 12 to 6 ppb for an initial content of 75 ppb.

The efficiency obtained for the extraction of TCA is complete and equal to 100%, which means that the

residual content of TCA is less than the detection limit of the analysis method used.

In example 2, the PCP extraction efficiency for the boiled samples is found to be slightly better and ranges from 94 to 100%, corresponding to a residual content varying from 3 ppb to a value below the detection limit of the PCP and TCA analysis method, for treatment conditions identical to those in example 1, but with a 50 ppb lower initial content of PCP and TCA.

The extraction efficiency on TCA is complete and equal to 100%.

For the results obtained for the mechanical strength of the bottle corks tubed from the treated cork parts (boards) (figure 3), all results in examples 1 and 2 show the excellent mechanical strength of cork parts treated by CO<sub>2</sub> using the process according to the invention.

A difference in the measurements of the compression pressure PC is observed between bottle corks tubed from the control parts not treated with CO<sub>2</sub> compared with bottle corks that are tubed in the parts cleaned by CO<sub>2</sub>, but this difference does not exceed 5 N/cm<sup>2</sup>.

Furthermore, the variation affecting the mechanical strength is of the same order of magnitude for bottle corks tubed from treated parts as is normally obtained on bottle corks tubed from the control parts, as demonstrated by the following values of the mechanical strength:

- bottle corks tubed from control parts not treated with CO<sub>2</sub>;

27.5  $\pm$  1.7 N/cm<sup>2</sup> (for n = 4);

- bottle corks tubed from parts treated with CO<sub>2</sub> (examples 1 and 2);

27.8  $\pm$  1.7 N/cm<sup>2</sup> (for n = 4).

5 Similarly, no significant variation was found in the results obtained when measuring return pressures Pret, for which values obtained are:

1.7  $\pm$  0.1 N/cm<sup>2</sup> (n = 4) for control parts;

1.8  $\pm$  0.1 N/cm<sup>2</sup> (n = 4) for treated parts  
10 (examples 1 and 2).

Finally, it is observed that the density of CO<sub>2</sub> is a parameter that has less influence than the treatment time or the initial content of organic compounds responsible for the undesirable taste (PCP and TCA).

15 The results given above show that cork parts treated by the process according to the invention are completely suitable for stamping and / or for wine bottle corks.

### 20 Example 3

This example shows the anti-microbial efficiency of the process according to the invention when water is added as a solvent to the dense fluid under pressure.

Parts of a substrate similar to the described  
25 material (cork) are thus treated by dense CO<sub>2</sub> under pressure, to which 0.02% by weight of water has been added, at a pressure of 300 bars and at a temperature varying from 0 to 60°C.

The growth of micro-organisms is determined using  
30 the operating method described above.

Equivalent substrate (cork) parts are treated under the same conditions, but without any water being added to the dense fluid under pressure, and the growth of micro-organisms is determined once again.

5        The results obtained are shown in figure 4, which indicates the logarithmic variation of microbial growth obtained as a function of the temperature (in °C) applied during the treatment.

10       The curve shown in solid lines is the curve for treatment by CO<sub>2</sub> to which water has been added, while the curve shown in dashed lines is applicable to treatment by CO<sub>2</sub> alone without the addition of water.

15       It is found that the treatment applied using dense CO<sub>2</sub> under pressure results in a maximum reduction in microbial growth by a factor of 100, and only for a treatment temperature of 60°C.

On the other hand, this reduction is as high as a factor of 1 million for a temperature of 40°C when CO<sub>2</sub> is used with water.

20       Without being restricted to any particular theory, it is probable that even small proportions of water in the presence of CO<sub>2</sub> produce carbonic acid such that the pH of the mix becomes acidic.

25       The combined action of pressure and acidity thus produces an effect that is highly damaging to the survival of the micro-organisms present.

CLAIMS

1. Treatment process for cork or a cork-based material in which said cork or said cork-based material is put into contact with a dense fluid under pressure at a temperature of 10 to 120°C and at a pressure of 10  
5 to 600 bars.

2. Process according to claim 1, in which the contact is achieved at a temperature of 40 to 80°C and at a pressure of 100 to 300 bars.  
10

3. Process according to either of claims 1 and 2, in which said dense fluid under pressure is in the super-critical state.

4. Process according to either of claims 1 and 3, in which compression / decompression cycles are carried out.  
15

5. Process according to claim 4, in which said  
20 compression / decompression cycles are carried out with an amplitude of the pressure variation from 10 to 100 bars and time intervals varying from 10 seconds to a few minutes, for example 10 minutes.

6. Process according to claim 1, in which said  
25 fluid is chosen from among carbon dioxide; sulphur hexafluoride; nitrous oxide; nitrogen monoxide; light alkanes for example containing 1 to 5 atoms of carbon, such as methane, propane, butane, isobutane and

pentane; alkenes, such as ethylene and propylene; and some organic liquids such as methanol and ethanol.

7. Process according to any one of claims 1 to 6,  
5 in which a co-solvent is added to the dense fluid under pressure.

8. Process according to claim 7, in which said  
co-solvent is chosen from among water; aqueous  
10 solutions; alcohols, for example aliphatic alcohols with 1 to 5 atoms of carbon, such as ethanol, methanol and butanol; cetones; and mixtures thereof.

9. Process according to claim 8, in which said  
15 aqueous solutions are buffer solutions such as buffer solutions of phosphate and / or hydrogenophosphate; antifungal and / or antibiotic solutions such as penicillin; antioxidant solutions such as solutions of ascorbic acid.

20

10. Process according to either of claims 7 and 8 in which said co-solvent is added to the dense fluid under pressure with a content of 0.01 to 10% by weight.

25 11. Process according to claim 10, in which said co-solvent is added to the fluid under pressure with a content of 0.02 to 1% by weight.

12. Process for selective extraction of  
30 contaminating organic compounds from cork or a cork-

based material, in which said material is treated by the process according to any one of claims 7 to 11.

13. Process for selective extraction according to  
5 claim 12, in which said organic compounds are compounds responsible for undesirable tastes and/or smells.

14. Extraction process according to claim 13, in which said organic compounds responsible for the  
10 undesirable tastes and / or smells are (poly)chlorophenols and other phenolic compounds; and (poly)chloroanisoles and other derivatives of anisole.

15. Process according to claim 12, in which said  
15 organic compounds are pentachlorophenol (PCP), trichloroanisole (TCA) and tetrachloroanisole (TeCA).

16. Extraction process according to any one of claims 12 to 15, in which the dense fluid under  
20 pressure is CO<sub>2</sub> and the co-solvent is water or an aqueous solution.

17. Treatment or extraction process according to any one of claims 1 to 16, in which the fluid and the  
25 extracts are separated by one or more steps, after the treatment or the extraction by the dense fluid under pressure, and the gaseous fluid is recycled.

18. Process according to any one of claims 1 to  
30 17, in which the cork or said cork-based material is also subjected to a mechanical and / or chemical



treatment before or after said treatment or said extraction by the dense fluid under pressure, and more particularly a treatment by hot or boiling water commonly called a "boiling treatment".

5

19. Process according to any one of claims 1 to 18, in which said cork or said cork-based material is shaped before or after said treatment or said extraction by the dense fluid under pressure; either  
10 prior to said mechanical and / or chemical treatment, if any, preceding said treatment or said extraction by the dense fluid under pressure; or following said mechanical and / or chemical treatment, if any, after said treatment or said extraction by the dense fluid  
15 under pressure.

20. Process according to claim 19, in which the cork or said cork-based material is put into the form of bottle corks, boards or sheets.

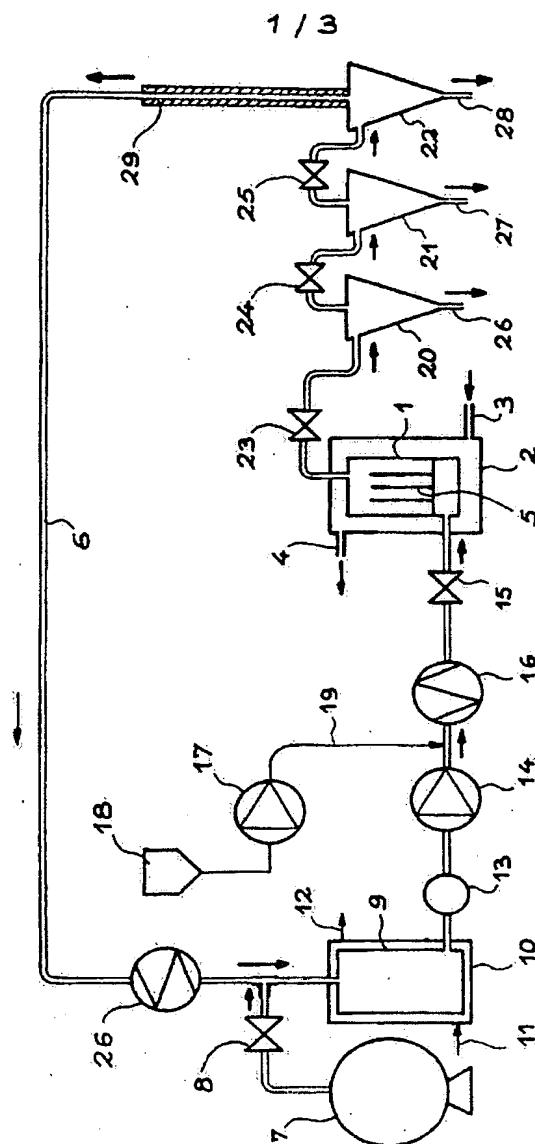
20

21. Manufacturing process for bottle corks made of cork or made of a cork-based material, comprising at least one treatment or extraction step according to any one of claims 1 to 18.

25

22. Manufacturing installation for parts made of cork or of a cork-based material such as bottle corks comprising a treatment or extraction installation by bringing said cork or said material into contact with a  
30 dense fluid under pressure under the conditions specified in any one of claims 1 to 18.

23. Process for disinfecting cork or a cork-based material, or making it aseptic, by bringing the cork or said cork-based material into contact with a dense  
5 fluid under pressure to which a co-solvent has been added.



2/3

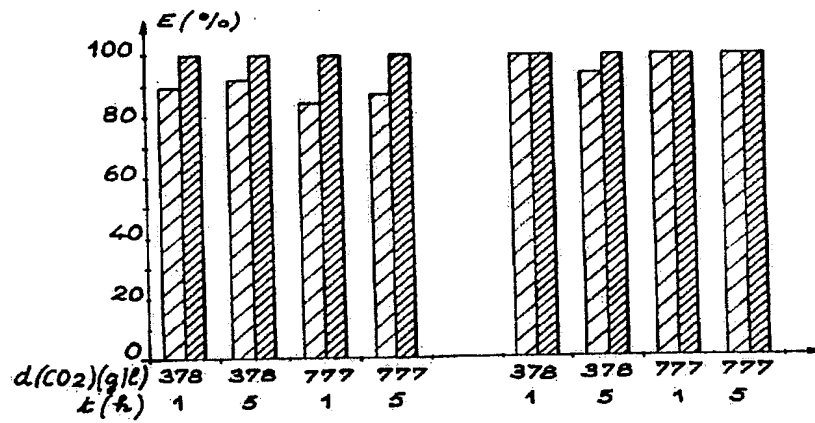


FIG. 2

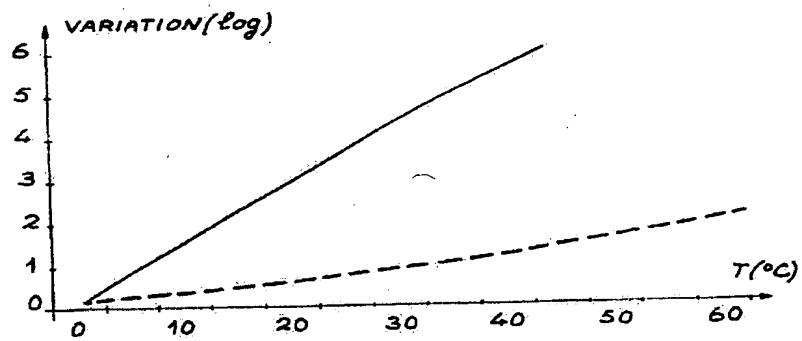


FIG. 4

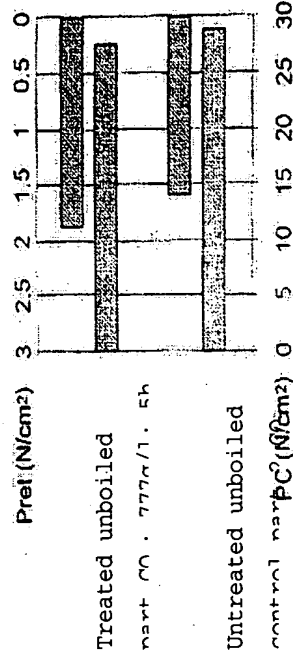
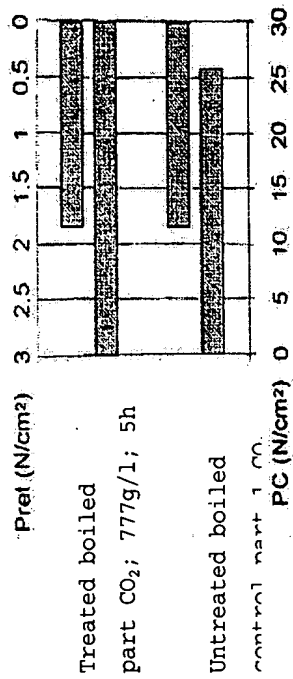
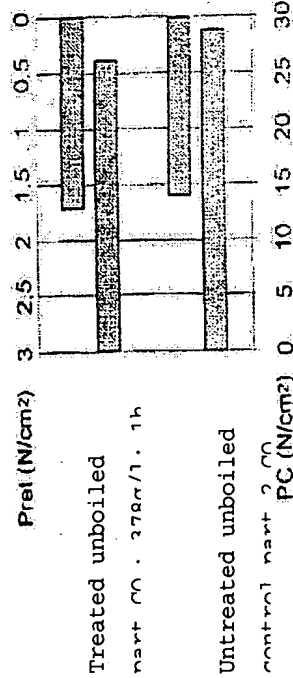
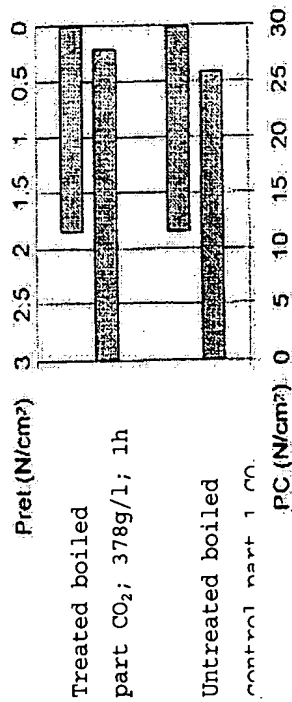


FIG. 3





# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 28 OCT. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)

# REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES **27 SEPT 1999**  
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **9912003**  
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT **75 INPI PARIS**  
DATE DE DÉPÔT **27 SEP. 1999**

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE  
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE  
**BREVATOME**  
**3, rue du Docteur Lancereaux**  
**75008 PARIS**

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention ☐ demande divisionnaire  
☐ certificat d'utilité ☐ transformation d'une demande de brevet européen  
☐ demande initiale  
☐ brevet d'invention

n° du pouvoir permanent : références du correspondant : téléphone  
**7068 du B 13335.3/PA 0153839400**  
**12.06.98 FD 304/sabate** date

Établissement du rapport de recherche ☐ différé ☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance ☐ oui ☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

**PROCEDE DE TRAITEMENT, ET D'EXTRACTION DE COMPOSES ORGANIQUES  
DU LIEGE, PAR UN FLUIDE DENSE SOUS PRESSION.**

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

**COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE**  
**Etablissement public de caractère scientifique,**  
**technique et industriel**

**SABATE S.A.**

Forme juridique

**Société anonyme**

Nationalité (s) **française**

Adresse (s) complète (s)

**31-33, rue de la Fédération**  
**75752 PARIS 15ème**

**3 rue Salines Z.I Oulrich**  
**66400 CERET**

Pays

**FRANCE**

**FRANCE**

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs ☐ oui ☒ non En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES ☐ requise pour la 1ère fois ☐ requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine numéro date de dépôt nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° date n° date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire)

**P. AUDIER**  
**422.5/S002**

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

**DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR**

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

**DEPARTEMENT DES BREVETS**

26bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 Paris Cédex 08  
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

B 13335.3/PA

9912003

**TITRE DE L'INVENTION :**

PROCEDE DE TRAITEMENT, ET D'EXTRACTION DE COMPOSES  
ORGANIQUE DU LIEGE, PAR UN FLUIDE DENSE SOUS PRESSION.

**LE(S) SOUSSIGNÉ(S)**

M. DES TERMES  
c/o BREVATOME  
3, rue du Docteur Lancereaux  
75008 PARIS

**DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S)** (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

LUMIA Guy "La Mirandole"  
30030 PONT SAINT-ESPRIT

PERRE Christian 7, allée Henri Daumier  
26700 PIERRELATTE

ARACIL Jean-Marie 16 rue du Canigou  
66500 TAURINYA

FRANCE

**NOTA :** A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

PARIS LE 27 SEPTEMBRE 1999

P. AUDIER  
422.5./S002





PROCEDE DE TRAITEMENT, ET D'EXTRACTION  
DE COMPOSES ORGANIQUES DU LIEGE,  
PAR UN FLUIDE DENSE SOUS PRESSION

5

DESCRIPTION

La présente invention est relative à un procédé de traitement, d'extraction de composés organiques du liège par un fluide dense sous pression, en particulier  
10 par un fluide supercritique.

Le liège est un matériau naturel, imperméable et léger, qui provient de l'écorce de certaines espèces de chênes, tels que le chêne liège, qui se rencontrent, pour la plupart, dans les pays du pourtour  
15 méditerranéen, en Europe et au Maghreb.

Le liège trouve notamment son utilisation dans la fabrication de bouchons, qui servent à boucher des récipients, tels que des bouteilles contenant des liquides destinés à l'alimentation, en particulier du  
20 vin.

Le bouchon de liège est utilisé pour boucher des bouteilles de vin depuis de très nombreuses années.

Chaque année, quinze milliards de bouteilles environ sont bouchées de cette manière partout dans le  
25 monde.

Le liège est en effet un produit naturel qui a des propriétés particulièrement bien adaptées à la conservation du vin en bouteilles. Le liège est élastique, résilient, compressible, présente un fort  
30 coefficient de friction, est imperméable aux liquides, avec une perméabilité suffisante aux gaz pour permettre

un échange nécessaire à la maturation du produit en bouteille.

Cependant, occasionnellement, certaines altérations de l'odeur et/ou du goût du liquide conservé, tel que le vin, viennent compromettre la cohérence du couple naturel formé par le liège et le vin.

Ces altérations sont regroupées sous le terme générique de « goût de bouchon ».

10 Il a été démontré que la majorité d'entre elles sont totalement indépendantes du bouchon et trouvent leur origine dans le vin lui-même ou dans sa préparation ou son stockage.

Toutefois, les autres altérations proviennent du bouchon et de très nombreux travaux ont été réalisés partout dans le monde pour rechercher l'origine du problème et pour le résoudre.

Il a ainsi été déterminé que les goûts de bouchon pouvaient être globalement répartis en goûts de bouchon « vrais », en goûts de liège, et enfin en goûts de moisi.

Le goût de bouchon « vrai » est un goût putride, rendant le vin inconsommable. Ce défaut est associé à la tache jaune, c'est-à-dire à la croissance d'un champignon supérieur, l'*Armillaria mellea*.

Les planches de liège atteints de tache jaune sont normalement écartées lors du premier tri de sélection des planches de liège.

La fréquence de ce défaut serait de l'ordre de 1 pour 10 000 à 1 pour 100 000.

Le goût de liège provient du fait que le liège n'est pas inerte vis-à-vis du vin. Il apporte, dans des proportions variables, des composants aromatiques, qui peuvent interagir avec le vin, soit de manière positive, soit de manière négative.

La présence de goûts indésirables plus ou moins accentués est associée à la préparation du liège, notamment à la durée de stockage sur parc et aux conditions de bouillage.

Le respect du Code International des Pratiques Bouchonnières permet de minimiser la fréquence de ces goûts.

La confusion est très souvent faite entre « goût de bouchon » et goût de moisi. Les goûts de moisi sont des goûts de type champignons, sous-bois et moisi reliés à la présence de molécules organiques, dont les plus souvent citées sont : le méthyl-isobornéol et ses dérivés à l'odeur « moisie et camphrée », la géosmine à odeur « terreuse », la méthylthio-éthyl-pyrazine à odeur « moisie et sulfurée », les alcools et cétones insaturées en C<sub>8</sub> à odeur « champignonnée » et surtout les chloroanisoles, plus particulièrement le 2,4,6-TCA (trichloroanisole) et le 2,3,4,6-TeCA (tétrachloroanisole).

Ces chloroanisoles, qui sont très odorants et dont le seuil de perception dans l'eau se situe entre 0,03 et 4 ng/l, proviennent de la méthylation des chlorophénols peu volatils et très peu odorants. Cette réaction est effectuée par un très grand nombre de moisissures et correspond à une réaction de détoxification des chlorophénols.

Les précurseurs de type chlorophénols peuvent avoir des origines diverses et provenir de produits phytosanitaires, de traitements insecticides, de pollutions atmosphériques, de réactions de dégradations du liège, faisant suite, par exemple, à certaines opérations de lavage par de l'hypochlorite.

Afin, notamment d'éliminer autant que possible les « goûts de bouchon », le liège est soumis à divers traitements, en particulier à des opérations de nettoyage.

Les traitements et opérations de nettoyage interviennent à différents stades de la fabrication ou de la maintenance des objets en liège, tels que, par exemple, des bouchons.

Un traitement est la suppression des micro-organismes du liège, responsables de la production de métabolites indésirables, pendant les traitements eux-mêmes, après finition.

Ainsi, avant la finition des bouchons, on effectue un lavage au chlore, par du chlorure de chaux ou de l'hypochlorite, suivi d'un lavage à l'acide oxalique, selon un procédé traditionnel, ou bien un lavage au peroxyde (peroxyde d'hydrogène ou acide peracétique), ou encore à l'acide sulfamique, ou encore un lavage au métabisulfite, en employant une solution de  $\text{SO}_2$ .

Après la finition des bouchons, on traite, les bouchons lavés ou non, par injection de  $\text{SO}_2$ , par de l'oxyde d'éthylène ou par irradiation gamma.

Le procédé le plus courant, pour éliminer les composés volatils responsables des goûts, est

l'utilisation de l'eau chaude ou bouillante, connu sous le nom de « bouillage ».

Ainsi, dans le procédé F. BORDAS, qui date de 1904, on place les pièces dans une enceinte chauffée à 120°C pendant 10 minutes, on fait ensuite le vide, puis on rétablit la pression en laissant pénétrer la vapeur d'eau.

On porte ensuite l'enceinte à 130°C pendant 10 minutes.

10 Ce travail ancien n'est étayé par aucune donnée précise et chiffrée.

Le procédé CHAMPCORK consiste à placer les pièces dans une enceinte saturée en vapeur d'eau à 130°C et à une pression de 180 kPa pendant 18 - 20 minutes. On rétablit ensuite la pression atmosphérique.

Toutes les techniques décrites ci-dessus présentent de nombreux inconvénients, parmi lesquels on peut citer :

- une faible efficacité envers les composés organiques responsables des goûts indésirables ;
- une efficacité incomplète vis-à-vis de certains micro-organismes.

En outre, la plupart des techniques mentionnées utilisent des produits chimiques induisant des risques, des nuisances, et des contraintes, aussi bien pour le personnel qui les met en œuvre, que pour l'environnement.

Ainsi, les opérateurs sont-ils exposés au risque d'inhalation de substances nocives, ce qui entraîne l'obligation du port d'un masque, tandis que les effluents générés par ces traitements contiennent de

grandes quantités de composés soufrés et/ou chlorés et doivent subir une épuration longue et coûteuse avant de pouvoir être rejetés.

Le document de MIRANDA, Ana M. et al, « High-  
5 pressure extraction of cork with CO<sub>2</sub> and 1,4 dioxane »,  
Process. Technol. Proc. (1996), 12 (High Pressure  
Chemical Engineering), pages 417 - 422, décrit un  
procédé de traitement du liège par des mélanges à haute  
pression (170 bars) de CO<sub>2</sub> et de dioxane, dans une  
10 plage de températures de 160°C à 180°C. On réalise de  
la sorte l'extraction de la subérine.

Les conditions du procédé, décrites par ce  
document, sont totalement incompatibles avec une  
utilisation du liège, après traitement, en particulier  
15 pour la fabrication de bouchons.

Le document US-A-5 364 475 est relatif à un  
procédé d'assainissement du bois, en particulier un  
procédé d'extraction des composés de type  
pentachlorophénol (PCP) ou d'autres composés organiques  
20 biocides non ioniques, dans lequel le bois est tout  
d'abord découpé en morceaux de taille adéquate, puis  
est soumis à un traitement par un fluide à l'état  
supercritique, par exemple du CO<sub>2</sub>.

Un agent modifiant ou cosolvant, choisi parmi le  
25 méthanol, l'éthanol et l'acétone, est, de préférence,  
ajouté au fluide supercritique en une proportion de 1 à  
10 % en poids, ce qui permet d'accroître le rendement  
de l'extraction.

De même, le document DE-A-4 223 029 décrit un  
30 procédé d'extraction d'huile de goudron à partir de  
bois ancien ou de déchets de bois, dans lequel le bois

est tout d'abord broyé à une taille de 10 à 40 mm, puis est mis en contact avec un fluide d'extraction supercritique, tel que du CO<sub>2</sub> ou un hydrocarbure aliphatique de 3 à 5 atomes de carbone, pendant une  
5 durée suffisante pour réduire la concentration en huile de goudron jusqu'à un seuil voulu.

Un cosolvant, tel que de l'éthanol ou de l'isopropanol, peut être ajouté au fluide supercritique, à raison de 2 à 5 % en volume par  
10 rapport à la teneur en eau du bois.

Le document WO-A-98/16288 concerne un procédé et une installation d'extraction de composés inorganiques et/ou éventuellement organiques polluants par un fluide supercritique, tel que le CO<sub>2</sub>, à partir d'un matériau,  
15 tel que le bois.

Les composés organiques polluants extraits sont, notamment les polychlorobiphényles, les chlorophénols et polychlorophénols (PCP), le lindane, les composés organiques polyaromatiques, les insecticides, les  
20 fongicides, et autres adjuvants susceptibles de se trouver dans le bois.

Un cosolvant, tel que de l'eau, peut être ajouté au fluide supercritique dans les proportions de 5 à 20 % en poids.

25 Aucun des procédés décrits ci-dessus, mettant en œuvre un fluide dense, sous pression, n'est appliqué au liège, or le liège est un matériau extrêmement spécifique, dont les propriétés sont en particulier différentes de celles du bois, principalement en ce qui  
30 concerne son élasticité et sa densité.

Il ressort de l'étude de l'art antérieur qui précède, qu'il existe un besoin, non satisfait, pour un procédé de traitement ou de nettoyage du liège, afin d'en éliminer les composés organiques contaminants, polluants, tels que les chlorophénols et les chloroanisoles responsables notamment de goûts et d'odeurs indésirables.

Il existe encore un besoin pour un procédé de nettoyage du liège qui permette l'élimination sélective desdits produits organiques contaminants sans que certains autres composés organiques, tels que la subérine, les céroïdes, la lignine et la cellulose, qui confèrent au liège des propriétés souhaitables, voire indispensables, notamment en vue de son utilisation pour la fabrication de bouchons, ne soient affectés.

Ce procédé doit, en outre, de préférence, simultanément assurer une élimination ou une limitation de la présence et de la prolifération des micro-organismes, tels que des bactéries et champignons, dans le liège.

Le but de la présente invention est de fournir un procédé de traitement du liège, qui réponde, entre autres, à l'ensemble des besoins et exigences mentionnées ci-dessus.

Le but de la présente invention est encore de fournir un procédé de traitement du liège, qui ne présente pas les défauts, désavantages, limitations, et inconvénients des procédés de l'art antérieur et qui résolve les problèmes des procédés de l'art antérieur.

Ce but et d'autres encore sont atteints, conformément à l'invention, par un procédé de



traitement du liège ou d'un matériau à base de liège, dans lequel on met en contact le liège ou ledit matériau à base de liège avec un fluide dense sous pression à une température de 10 à 120°C et sous une  
5 pression de 10 à 600 bars.

Par « liège », on entend les matériaux constitués de liège à l'exclusion de tout autre matériau, tandis que par matériau à base de liège traité par le procédé selon l'invention, on entend les matériaux comprenant  
10 une proportion généralement majoritaire de liège, les matériaux composites à base de liège, etc..

Comme on le verra plus loin, le liège ou le matériau à base de liège peut être un matériau mis en forme ou non.

15 Dans les conditions de température et de pression du procédé de l'invention, il est possible de nettoyer et/ou de décontaminer le liège ou le matériau à base de liège avec une grande efficacité.

En d'autres termes, il est possible, grâce au  
20 procédé de l'invention, d'extraire et/ou d'éliminer la quasi totalité, voire l'intégralité des contaminants, polluants ou composés organiques indésirables, se trouvant dans le liège ou le matériau à base de liège, tout en n'affectant pas, ou du moins en maintenant à un  
25 niveau acceptable, la teneur en composés présents naturellement dans le liège ou le matériau à base de liège, tels que céroïdes, subérine, lignine et cellulose.

Or, ces composés et leurs teneurs confèrent les  
30 propriétés nécessaires et indispensables au liège dans

la plupart de ses utilisations, en particulier pour la fabrication de bouchons.

Les propriétés du liège, liées à ces composés et à leur teneur, ne sont donc pas détériorées par le  
5 traitement, par le procédé selon l'invention.

Ces propriétés sont notamment des propriétés physiques, chimiques et organoleptiques.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir un liège ou un matériau à base de liège traité dont les  
10 propriétés sont excellentes, et équivalentes, voire supérieures à celles du liège ou du matériau à base de liège traité par les procédés de l'art antérieur, sans souffrir de leurs inconvénients.

Ainsi, comme on l'a déjà mentionné plus haut, le  
15 procédé décrit dans le document de MIRANDA et al., du fait des conditions drastiques de température et de pression qu'il implique, provoque-t-il une détérioration considérable des propriétés du liège, si bien que celles-ci sont totalement incompatibles avec  
20 une utilisation du liège après ce traitement pour la fabrication de bouchons. Par ailleurs, le but poursuivi par ce document est fondamentalement différent, puisque, au contraire du procédé selon l'invention, il cherche à extraire la subérine du liège, et non à la  
25 conserver dans celui-ci, afin d'en préserver les propriétés.

De même, le procédé décrit dans ce document ne vise pas à extraire ou éliminer spécifiquement les composés organiques indésirables, ce qui constitue le  
30 but essentiel de la présente invention.

Selon l'invention, l'utilisation du fluide à l'état dense sous pression dans les conditions ci-dessus, permet de remplacer avantageusement et/ou d'améliorer les procédés classiques de nettoyage et/ou  
5 de décontamination du liège.

Selon l'invention, le fluide à l'état dense, sous pression, est de préférence mis en contact avec le liège ou le matériau à base de liège à une pression de 100 à 300 bars et à une température de 40 à 80°C.

10 De préférence encore, ledit fluide dense, sous pression, est un fluide à l'état supercritique, c'est-à-dire que le fluide dense est sous une pression et à une température, telle que le fluide est à l'état supercritique.

15 Ainsi, dans le procédé selon l'invention, on met en œuvre, par exemple, un composé gazeux, dans les conditions normales de température et de pression, et on augmente sa masse volumique en augmentant sa pression. En modifiant également la température, on va  
20 se placer ainsi dans le domaine où le fluide se trouve à l'état dense et sous pression, de préférence, dans son état supercritique. Ce domaine peut être facilement déterminé par l'homme du métier dans ce domaine de la technique.

25 Selon l'invention, on peut faire varier de manière contrôlée les propriétés extractives du fluide en agissant sur les deux paramètres de températures et de pression, tout en restant dans le domaine dense et sous pression, de préférence, supercritique du fluide en  
30 question : ainsi, l'augmentation de la pression et de la température augmentent la capacité de

solubilisation, tandis que la diminution de la pression diminue la viscosité et augmente la diffusivité.

Ainsi, selon l'invention, on peut, lors du traitement, effectuer des cycles de compression/décompression, de préférence, très rapides avec, par exemple, une amplitude de la variation de pression de 10 à 100 bars, et des intervalles de temps de 10 secondes à quelques minutes, par exemple, 10 minutes, le tout, par exemple, pendant 1 à quelques heures, par exemple, 10 heures.

On augmente ainsi la pénétration du fluide solvant dans le matériau, ce qui a pour conséquence d'améliorer les performances du nettoyage, ainsi que l'assouplissement du liège à cœur.

Les avantages du procédé de l'invention découlent, pour l'essentiel, des caractéristiques spécifiques des fluides à l'état dense sous pression, en particulier, supercritique et du fait que cette technique peut, de manière surprenante, s'appliquer au liège.

Il n'était, en effet, absolument pas prévisible du fait des différences considérables de propriétés existant entre, d'une part, le bois et, d'autre part, le liège, qu'un procédé analogue pour traiter le bois, pourrait aussi s'appliquer au liège ou aux matériaux à base de liège.

Le fluide utilisé peut être choisi, par exemple, parmi le dioxyde de carbone ; l'hexafluorure de soufre ; l'oxyde nitreux ; le protoxyde d'azote ; les alcanes légers ayant, par exemple, de un à cinq atomes de carbone, tels que le méthane, l'éthane, le propane, le butane, l'isobutane, le pentane ; les alcènes, comme

l'éthylène et le propylène ; ainsi que certains liquides organiques, comme le méthanol et l'éthanol ; etc..

On peut bien sûr utiliser tout composé pouvant  
5 présenter un état dense et sous pression, en particulier, supercritique, et dont l'utilisation reste compatible avec le liège ou les matériaux à base de liège.

Le dioxyde de carbone est préféré car il présente  
10 l'avantage d'une mise en œuvre relativement facile : il est bon marché, non toxique, ininflammable et possède des conditions critiques facilement accessibles (pression critique :  $P_c$  7,3 Mpa et température critique  $T_c$  de 31,1°C).

15 Le  $CO_2$ , à l'état dense sous pression, liquide ou supercritique, solubilise la plupart des composés organiques de masses molaires inférieures ou égales à 2 000 g/mole. C'est donc un solvant excellent vis-à-vis des composés organiques, dits « indésirables », comme,  
20 par exemple, le pentachlorophénol (PCP) et les tri et tétra-chloroanisoles (TCA et TeCA), provenant d'une charge naturelle contenue dans le liège et/ou d'une contamination accidentelle.

La relative inertie chimique du  $CO_2$ , à l'état  
25 dense, le rend particulièrement apte à être mis en œuvre dans un procédé visant à nettoyer du liège ou un matériau à base de liège, notamment lorsque ce liège ou ce matériau est destiné à fabriquer des pièces pour une utilisation alimentaire, comme des bouchons.

30 De plus, la faible viscosité du  $CO_2$  à l'état dense, ses coefficients de diffusion élevés et sa très

faible tension interfaciale permettent le nettoyage de pièces de liège complexes par leurs formes et leurs caractéristiques physiques, en particulier lorsqu'on se trouve en présence de phénomènes d'adsorption, que ce soit à la surface ou au cœur de la pièce.

On peut citer, en outre, parmi les avantages, d'utiliser le CO<sub>2</sub> en complément ou en remplacement des procédés classiquement mis en œuvre :

- une efficacité d'extraction quasi parfaite vis-à-vis des composés organiques indésirables, grâce à des caractéristiques physico-chimiques spécifiques ;

- un volume d'effluent résiduel quasi nul, strictement limité à la récupération des polluants extraits (dont PCP et TCA) et au recyclage du CO<sub>2</sub> gaz épuré ;

- une économie importante, par exemple, que ce soit en terme de solvant, par l'absence de traitement ou de récupération d'effluents ou encore par l'utilisation de CO<sub>2</sub> peu onéreux ;

- un respect de l'environnement, puisque le procédé ne génère pas, ou très peu, d'effluents aqueux ;

- une modularité du pouvoir solvant de la molécule variable en fonction des conditions d'utilisation, c'est-à-dire de la pression et de la température, permettant de s'adapter à la nature des produits à extraire et/ou à l'application recherchée.

Autrement dit, les deux caractéristiques de pression et de température permettent de maîtriser un fluide dont le pouvoir solvant est modulable en termes de solubilisation, notamment des composés contaminants,

polluants, indésirables, du liège, et de cinétique d'extraction, notamment à l'intérieur de la matrice solide poreuse formant le liège.

La grande volatilité du CO<sub>2</sub> aux conditions  
5 (pression et température) normales le caractérise comme un solvant sec, ne nécessitant pas d'étape de séchage après nettoyage. De plus, le CO<sub>2</sub> ne laisse pas de trace résiduelle sur la pièce traitée.

Le traitement en atmosphère CO<sub>2</sub> peut permettre  
10 d'éviter les risques d'oxydation et d'améliorer l'état de surface final de la pièce.

De préférence, selon l'invention, un composé, dit « cosolvant » est ajouté au fluide dense, sous pression. L'addition d'un tel cosolvant à un fluide  
15 dense sous pression, dans le cadre spécifique du traitement du liège, n'est ni décrite, ni suggérée, dans l'art antérieur.

Il a été constaté, de manière surprenante, selon l'invention, que l'addition d'un cosolvant au fluide  
20 dense, sous pression, permettait d'obtenir une extraction totale des composés organiques contaminants, polluants, autrement dit, des composés indésirables, à partir de liège ou d'un matériau à base de liège.

L'ajout du cosolvant assure une extraction  
25 sélective des composés organiques indésirables, tout en maintenant, comme on l'a mentionné ci-dessus, à des niveaux acceptables, la teneur en composés naturellement présents dans le liège, tels que céroïdes, subérine, lignine et cellulose.

30 En d'autres termes, l'ajout d'un cosolvant approprié va permettre d'orienter la sélectivité de

l'extraction vers les polluants, contaminants et composés organiques indésirables, que l'on souhaite éliminer et extraire.

En outre, il a été constaté, de manière totalement  
5 surprenante, que l'addition de cosolvant entraînait, par une sorte d'effet synergique, une diminution de la croissance des micro-organismes très nettement supérieure à celle obtenue pour le seul CO<sub>2</sub>, cette diminution de la croissance des micro-organismes peut  
10 ainsi passer d'un facteur 100 à un facteur 1 million, lorsque l'on ajoute le cosolvant.

Selon l'invention, ledit cosolvant est choisi, par exemple, parmi l'eau, les solutions aqueuses, les alcools, par exemple, les alcools aliphatiques de 1 à  
15 5 C, tels que l'éthanol, le méthanol, le butanol, les cétones, telles que l'acétone, et leurs mélanges.

Parmi les solutions aqueuses, on peut citer des solutions tampons, par exemple, de phosphate et/ou hydrogénophosphate, etc., pour stabiliser le pH du  
20 procédé ; des solutions d'antibiotiques, telles que la pénicilline, et/ou d'antifongiques, pour accroître l'élimination de microorganismes ; des solutions d'antioxydants, telles que l'acide ascorbique, pour stabiliser le matériau, etc.

25 Selon l'invention, ledit cosolvant est ajouté au fluide dense, sous pression, à raison de 0,01 à 10 % en poids, de préférence de 0,02 à 1 % en poids, de préférence encore de 0,02 à 0,1 % en poids.

Le cosolvant, s'il s'agit d'eau, peut se trouver  
30 en partie déjà présent dans le liège, et l'on n'ajoutera alors dans le fluide supercritique que la



quantité nécessaire pour donner les concentrations mentionnées plus haut.

Ainsi, l'invention a, elle, également trait à un procédé d'extraction sélective des composés organiques  
5 contaminants à partir de liège ou d'un matériau à base de liège, dans lequel ledit matériau à base de liège est traité par mise en contact avec un fluide dense sous pression dans les conditions de température et de pression selon l'invention, un cosolvant étant ajouté  
10 au fluide dense sous pression.

Les composés organiques contaminants ou polluants ci-dessus, auxquels peut s'appliquer le procédé de l'invention, sont des composés organiques susceptibles de se trouver dans le liège, et qui constituent des  
15 polluants ou contaminants qui doivent être éliminés pour permettre l'utilisation du liège ou du matériau à base de liège, sans inconvénients.

D'autres composés organochlorés, tels que le lindane, et des composés organiques polyaromatiques  
20 (HPA) peuvent également être extraits par le procédé de l'invention.

Le procédé selon l'invention est également applicable à l'extraction de composés organiques de type triazole, pyréthroïdes de synthèse, insecticides  
25 et fongicides éventuellement présents dans le liège.

Il est à noter que dans la description, par soucis de simplification, on a utilisé les termes « composés organiques » au pluriel, il est bien évident que le procédé selon l'invention peut ne concerner qu'un seul  
30 composé organique.

Selon l'invention, lesdits composés organiques contaminants, polluants extraits sont essentiellement et préférentiellement les composés organiques responsables des goûts et/ou odeurs indésirables.

5 Par goût ou odeur « indésirable », on entend généralement un goût ou une odeur que l'on ne souhaite pas que le liège présente, en particulier dans les conditions de son utilisation, par exemple, lors d'un contact avec un liquide alimentaire.

10 Un goût ou odeur « indésirable » peut généralement être défini comme un goût ou une odeur considérée comme « désagréable » pour la plupart des utilisateurs.

Ces composés responsables des goûts et/ou odeurs indésirables sont, en particulier, des  
15 (poly)chlorophénols et autres composés phénoliques et des (poly)chloroanisoles et autres dérivés de l'anisole, notamment le pentachlorophénol (PCP), le trichloroanisole (TCA) et le tétrachlorosanisole (TeCA).

20 Les composés, cités ci-dessus, sont présents dans le liège, soit de manière naturelle, soit de manière induite.

Le procédé d'extraction selon l'invention, comme on l'a déjà indiqué plus haut permet, de manière  
25 surprenante, une élimination totale, sélective, des composés organiques responsables des goûts et/ou odeurs indésirables du liège, tout en maintenant à un niveau adéquat la teneur en un certain nombre de composés, tels que céroïdes, subérine, tannins, lignine et  
30 cellulose, confèrent les qualités physiques, chimiques, organoleptiques et mécaniques indispensables au liège,

en particulier, lorsque celui-ci est utilisé pour la fabrication de bouchons.

L'élimination des composés organiques indésirables et, en particulier, du TCA, sans simultanément éliminer  
5 les céroïdes, nécessaires notamment au bon comportement mécanique d'un bouchon en liège, constitue un effet surprenant du procédé selon l'invention, et n'est ni décrit ni suggéré par l'art antérieur.

Le procédé répond ainsi à une attente longtemps  
10 insatisfaite dans ce domaine de la technique et triomphe d'un préjugé largement répandu parmi les professionnels du liège, selon lequel il est impossible de parvenir à une élimination sélective des composés indésirables sans affecter les composés bénéfiques.

15 Selon l'invention, dans le cadre du procédé d'extraction, le fluide utilisé est de préférence du CO<sub>2</sub> et le cosolvant, choisi parmi l'eau et les solutions aqueuses, est ajouté au CO<sub>2</sub> sous pression, à raison de 0,01 à 10 % en poids.

20 Selon l'invention, il est possible d'obtenir aussi bien un effet d'extraction sélective des polluants et contaminants qu'une diminution (« synergique ») de la croissance des micro-organismes à des teneurs aussi faibles que 0,01 en poids de cosolvant, par exemple, de  
25 0,02 à 1 % en poids, de préférence de 0,02 à 0,2 % en poids.

Les gammes de température et de pression mises en œuvre au cours de l'opération d'extraction ou de traitement peuvent varier, à la condition que le fluide  
30 reste toujours un fluide dense sous pression, de préférence dans un état supercritique, de même, comme

on l'a indiqué plus haut, on peut effectuer des cycles de compression/décompression.

Les gammes de température et de pression sont fonction, en particulier, de la nature du fluide  
5 utilisé.

Ces gammes de température et de pression ont déjà été mentionnées ci-dessus et s'appliquent, en particulier, au CO<sub>2</sub>.

De telles conditions peuvent être maintenues  
10 pendant toute la durée du procédé, ou bien seulement au début du procédé d'extraction ou de traitement, où de telles conditions correspondant à une forte masse volumique et à une température élevée - le phénomène prépondérant étant la solubilisation - permettent  
15 d'extraire très rapidement les composés extérieurs à la matrice.

De manière générale, la durée du traitement ou de l'extraction (c'est-à-dire la durée pendant laquelle le liège ou matériau à base de liège est laissé en contact  
20 avec le fluide dense sous pression) est de une ou quelques minutes, par exemple, 10 minutes, à une ou quelques heures, par exemple, 10 heures, en fonction du débit du fluide et de la quantité de matériaux à traiter.

25 Après quelques minutes, c'est-à-dire, par exemple, après 5 à 20 minutes, une fois les matériaux soumis aux conditions de pressions et de températures du procédé, l'extraction s'effectue de façon très rapide grâce à un régime diffusif très important.

30 Après avoir atteint l'équilibre, par exemple de 30 à 60 minutes, on peut considérer que l'extraction est

totale avec un rendement voisin, par exemple, de 99,9 %.

Les rendements d'extraction sont dans tous les cas très élevés, même pour les composés chlorés, où l'on  
5 atteint un rendement supérieur à 85 %, par exemple, un rendement de 98 %.

Le taux de solvant utilisé, c'est-à-dire le poids de fluide dense - solvant, de préférence, supercritique, mis en œuvre par rapport au poids de  
10 liège ou de matériau à base de liège, est en général de 10 à 100 kg de fluide/kg de liège ou de matériau à base de liège.

Avantageusement, le procédé selon l'invention comprend, suite à l'extraction ou au traitement, un  
15 recyclage du fluide, après une ou plusieurs étapes de séparation physico-chimiques permettant de séparer le fluide des extraits.

De manière classique, les premières étapes de séparation consistent en une diminution de la masse  
20 volumique du fluide par une série de détentes et réchauffages successifs afin de se rapprocher de l'état gazeux.

Le pouvoir solvant du fluide diminue et l'on récupère ainsi une partie des extraits précédemment  
25 solubilisés lors de l'étape d'extraction.

Ainsi, le procédé, selon l'invention, d'extraction ou de traitement du liège permet de séparer physiquement en fin de traitement, d'une part, du liège ou un matériau à base de liège utilisable, qui  
30 représente généralement environ de 90 % à 99 % du produit initial, d'une part, des produits indésirables,

naturels ou artificiels, organiques, représentant environ de moins de 1 % à 10 % du produit initial dont la manipulation, le traitement ou l'élimination peut se faire de manière spécifique et donc aisément maîtrisée, tandis que le gaz ou fluide peut avantageusement être recyclé afin de réaliser une nouvelle extraction ou un nouveau traitement.

De ce fait, le procédé de traitement ou d'extraction peut être réalisé en circuit fermé ou en boucle, ce qui signifie, de manière avantageuse, que grâce à une charge initiale et constante de fluide, tel que CO<sub>2</sub>, on peut progressivement épuiser le liège ou le matériau à base de liège des composés organiques indésirables.

Dé manière plus précise et suite au procédé d'extraction proprement dit, le procédé selon l'invention comprend avantageusement une ou plusieurs étapes, par exemple, jusqu'à 3 étapes de séparation physicochimiques, dans lesquelles on diminue la masse volumique du fluide, par exemple par une série de détente et de réchauffages successifs au nombre, de préférence de 1 à 3, afin de se rapprocher de l'état gazeux.

Les conditions régnant dans ces étapes successives seront, par exemple, les suivantes : 90 bars et 50°C, 70 bars et 40°C et 50 bars et 40°C.

Du fait que le pouvoir isolant du fluide diminue, on récupère ainsi les extraits précédemment solubilisés lors de l'étape d'extraction.

Ces extraits se présentent sous la forme de liquides concentrés plus ou moins fluides, et peuvent

être spécifiquement traités et, éventuellement, détruits, s'il s'agit de polluants.

Le gaz obtenu à l'issue de la séparation est, de préférence, recyclé vers l'étape d'extraction, où il  
5 est reconditionné, afin de le remettre dans des conditions de température et de pression pour qu'il soit dans un état supercritique, le gaz peut ainsi être tout d'abord refroidi à la pression atmosphérique, stocké sous forme liquide, puis réchauffé et comprimé  
10 avant d'être envoyé dans le procédé d'extraction proprement dit.

Avant son recyclage, le gaz est de préférence purifié, par exemple, par du charbon actif, afin d'éliminer les traces de produits organiques volatils  
15 non séparés lors de l'étape précédente.

En effet, une purification poussée du gaz est généralement nécessaire, sous peine de réduire grandement les performances d'extraction.

Selon l'invention, préalablement ou  
20 postérieurement au traitement ou à l'extraction par le fluide dense sous pression, le liège ou le matériau à base de liège peut, en outre, être soumis à un traitement mécanique et/ou chimique.

Par traitement mécanique et/ou chimique, on entend  
25 généralement un traitement connu, tel qu'il a déjà été décrit ci-dessus, dans le cadre de l'exposé de l'art antérieur.

Ce traitement est, de préférence, un traitement par de l'eau chaude ou bouillante, communément appelé  
30 traitement de « bouillage ».

Selon l'invention, le liège ou le matériau à base de liège est mis en forme préalablement ou postérieurement audit traitement ou à ladite extraction par le fluide dense sous pression ; ou préalablement  
5 audit traitement mécanique et/ou chimique éventuel, précédant ledit traitement ou ladite extraction par le fluide dense sous pression ; ou postérieurement, audit traitement mécanique et/ou chimique éventuel, suivant ledit traitement ou ladite extraction par le fluide  
10 dense sous pression.

En d'autres termes, dans le procédé selon l'invention, la ou les pièces à nettoyer, c'est-à-dire la ou les pièces brutes, avant ou après emboutissage et avant ou après traitement mécanique et/ou chimique, de  
15 préférence de bouillage, sont soumises à un contact avec le fluide à l'état dense, sous pression.

Cette mise en forme, façonnage ou emboutissage, a pour but de mettre le liège ou le matériau à base de liège, généralement en liège pur, sous la forme voulue  
20 convenant à l'utilisation recherchée, il peut s'agir de planches, de bouchons emboutis ou moulés, par exemple, de bouchons en matériaux composites, de pièces de liège entrant dans la fabrication d'objets ou de dispositifs à vocation alimentaire, d'une part, ou non alimentaire,  
25 d'autre part.

On a vu plus haut le procédé de l'invention convenait particulièrement pour préparer un liège ou un matériau à base de liège dont les qualités sont optimales pour la fabrication d'un bouchon.

30 Ainsi, l'invention concerne-t-elle également un procédé de fabrication de bouchons en liège ou en



matériau à base de liège, qui comprend au moins une étape de traitement ou d'extraction, telle que décrite ci-dessus.

L'invention concerne, en outre, une installation  
5 de fabrication de pièces en liège ou en matériau à base de liège, telles que des bouchons, qui comprend une installation de traitement ou d'extraction dudit matériau par mise en contact avec un fluide dense sous pression, dans les conditions spécifiées ci-dessus.

10 Cette étape pourra être incluse dans le procédé de fabrication de bouchons en un point quelconque de celui-ci.

Les bouchons, préparés selon l'invention, conviennent notamment au bouchage de récipients, tels  
15 que des bouteilles, barriques, tonneaux ou autres, contenant des produits alimentaires, de préférence, liquides, tels que des produits viticoles.

Enfin, l'invention est relative à un procédé de désinfection et/ou aseptisation du liège ou d'un  
20 matériau à base de liège par mise en contact dudit matériau avec un fluide dense sous pression, additionné d'un cosolvant.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description suivante, faite en référence aux dessins  
25 joints, dans lesquels :

- la figure 1 représente, de manière schématique, une vue latérale en coupe d'un exemple d'installation pour la mise en œuvre du procédé de l'invention ;

- la figure 2 est un graphique donnant  
30 l'efficacité de nettoyage E en % de pièces de liège supplémentées en PCP et en TCA, bouillies (à droite) et

non bouillies (à gauche) pour diverses durées de traitement  $t$  (en heures) et diverses densités du  $\text{CO}_2$   $d\text{CO}_2$  (en g/l), les colonnes avec des hachures serrées sont relatives au PCP (pentachlorophénol) et les  
5 colonnes avec des hachures espacées sont relatives au TCA (2,4,6-trichloroanisole) ;

- la figure 3 reprend sous forme graphique l'évaluation de la tenue mécanique de bouchons « tubés » dans des planches de liège traitées par du  
10  $\text{CO}_2$  et non traitées par du  $\text{CO}_2$  ainsi que de pièces témoins, bouillies ou non.

La tenue mécanique a été évaluée par mesure des pressions de compression (PC) et des pressions de retour (Pret).

15 - La figure 4 est un graphique donnant la variation logarithmique, variation (log), de la croissance microbienne en fonction de la température appliquée ( $T(^{\circ}\text{C})$ ) lors du traitement par  $\text{CO}_2$  seul (courbe en traits pointillés) ou par  $\text{CO}_2$  additionné  
20 d'eau (courbe en traits pleins).

La figure 1 représente, de manière schématique, une vue latérale en coupe de l'installation selon l'invention.

Il est bien évident qu'une telle figure ne  
25 représente qu'un exemple de réalisation d'une installation et qu'elle n'est donnée qu'à titre illustratif et non limitatif.

Sur cette figure, sont représentés des moyens de mise en contact du liège ou d'un matériau à base de  
30 liège sous la forme d'un extracteur ou autoclave (1).

Un tel extracteur est capable de supporter la pression mise en œuvre dans le procédé de l'invention et il est également muni de moyens de chauffage et de régulation de la température sous la forme d'une double  
5 enveloppe thermostatée (2), dans laquelle circule un fluide caloporteur adéquat (3), (4).

Le volume de l'extracteur ou autoclave est variable, il est fonction notamment de la quantité de liège à traiter, il peut être facilement déterminé par  
10 l'homme du métier.

L'extracteur reçoit les pièces de liège ou de matériau à base de liège à traiter (5), par exemple, sous la forme de plaques, planches, ou de bouchons, ces pièces sont placées, de préférence, en un ou plusieurs  
15 support(s) ou grille(s).

Sur la figure 1, l'installation représentée ne comporte qu'un seul extracteur (1), il est bien évident que l'installation peut comprendre plusieurs extracteurs, par exemple, de 2 à 10, disposés, par  
20 exemple, en série.

L'installation comprend également des moyens pour amener un fluide, tel que du CO<sub>2</sub> à l'état dense et sous pression, par exemple à l'état supercritique.

Ainsi, sur la figure 1, le fluide, par exemple, du  
25 CO<sub>2</sub>, en provenance d'une canalisation de recyclage (6), et/ou éventuellement d'un réservoir de stockage et d'appoint, par exemple, de CO<sub>2</sub> (7) pénètre-t-il, par l'intermédiaire d'une vanne (8) dans un réservoir de liquéfaction (9) muni de moyens de régulation de  
30 température sous la forme d'une double enveloppe

thermostatée (10), dans laquelle circule un fluide caloporteur adéquat (11, 12).

Ledit fluide, tel que du  $\text{CO}_2$ , est ainsi liquéfié et circule au travers d'un débitmètre (13), puis est  
5 pompé et comprimé par l'intermédiaire d'une pompe (14), par exemple, une pompe de compression de type à membrane ou à piston ou, par exemple, d'un compresseur vers l'extracteur (1).

Avant d'être introduit dans l'extracteur (1), par  
10 l'intermédiaire d'une vanne (15), le fluide, par exemple, le  $\text{CO}_2$  pompé, est réchauffé dans un échangeur (16), dit échangeur « supercritique », dans lequel il est réchauffé pour se trouver dans des conditions où il est sous la forme d'un fluide dense et sous pression,  
15 en particulier, d'un fluide dense supercritique.

C'est-à-dire que le fluide, est, dans cet échangeur réchauffé au-delà de sa température critique qui est, par exemple, de  $31,1^\circ\text{C}$ , dans le cas du  $\text{CO}_2$ .

Sur la figure 1, on a également représenté des  
20 moyens d'injection d'un cosolvant sous la forme d'une pompe haute pression (17) alimentée par un réservoir de cosolvant (18), qui permet l'apport progressif d'une quantité connue de cosolvant dans le fluide comprimé, par l'intermédiaire d'une canalisation (19) reliée à la  
25 canalisation d'alimentation en fluide de l'extracteur (1), en amont de l'échangeur (16) et en aval de la pompe de compression (14).

C'est donc le mélange formé par le fluide comprimé et le cosolvant qui est amené à la température de  
30 travail par l'intermédiaire de l'échangeur (16).

Selon l'invention, le mélange fluide et cosolvant imprègne dans l'enceinte de l'extracteur (1) les pièces de liège ou de matériau à base de liège à traiter (5), par exemple, des plaques de liège ou des bouchons déjà emboutis, et extrait les composés chimiques contaminants indésirables.

Selon la taille des pièces à traiter, une ou plusieurs pièces seront traitées simultanément.

A condition que la solubilité ne soit pas trop grande, par barbotage, le fluide tel que le  $\text{CO}_2$  va se charger plus ou moins en fonction du temps de contact entre les deux corps.

Ainsi, à l'entrée de l'autoclave d'extraction (1), le fluide supercritique sera une solution homogène de fluide, tel que de  $\text{CO}_2$  et de cosolvant.

On peut aussi préalablement mélanger la charge de liège à une proportion connue de cosolvant, avant l'opération d'extraction, c'est-à-dire avant d'introduire le fluide dans l'autoclave.

Le courant de fluide tel que du  $\text{CO}_2$ , dans lequel sont solubilisés les composés extraits du liège est ensuite envoyé vers des moyens de séparation reliés au sommet de l'extracteur ou autoclave (1) et comprenant, par exemple, trois séparateurs de type cyclone (20, 21, 22) reliés en série, chacun d'entre eux étant précédé d'une vanne de détente automatique (23, 24, 25).

Trois séparateurs de type cyclone (20, 21, 22) ont été représentés sur la figure 1, mais il est bien évident que le nombre, le type et la succession des séparateurs peut varier.

La détente à laquelle est soumis le fluide s'opère à température constante.

Dans chacun des séparateurs, se produit une séparation ou démixtion, d'une part, des composés organiques extraits du liège qui sont sous forme de liquide et, d'autre part, d'un gaz, par exemple, du CO<sub>2</sub>.

Les composés extraits du liège sont soutirés (26, 27, 28), par exemple, à la base des séparateurs, et récupérés, puis éventuellement soumis à de nouvelles opérations de séparation, d'extraction ou de purification, par exemple, centrifugation, décantation ou extraction liquide/liquide, ou détruits.

Le gaz issu de la séparation, tel que du CO<sub>2</sub> est épuré, puis envoyé dans les moyens de recyclage du fluide, qui comprennent, essentiellement, une canalisation (6) et un échangeur « froid » (26) ou liquéfacteur, par exemple, sous la forme d'une enceinte thermostatée, pour être dirigé vers la réserve liquide (9) à basse température, maintenue par l'intermédiaire d'un bain réfrigérant qui refroidit et liquéfie le fluide (11, 12), tel que le CO<sub>2</sub>.

Les moyens d'épuration (29) ont été représentés sur la figure 1 par une colonne à reflux ou une colonne à charbon actif (29) placée sur les moyens de recyclage du fluide.

Enfin, l'installation comprend des moyens de régulation (non représentés), notamment de la pression, dans les différentes parties du procédé, qui comprennent une chaîne de régulation composée de

capteurs de pression, de régulateurs et de vannes à aiguille pilotées pneumatiquement.

L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants, donnés à titre  
5 illustratif et non limitatif.

### Exemples

On a réalisé le traitement ou nettoyage  
10 d'échantillons de liège par le procédé de l'invention, en utilisant une installation analogue à celle de la figure 1, le fluide étant du CO<sub>2</sub> dense, sous pression.

Plus précisément, cette installation comprend :

- une réserve de CO<sub>2</sub> sous la forme d'une sphère  
15 d'environ 300 kg, une telle sphère est disponible dans le commerce ;

- un liquéfacteur sous la forme d'une enceinte en acier d'environ 2 litres et thermostatée à basse température, par l'intermédiaire d'un bain  
20 réfrigérant ;

- une pompe de compression de 0 à 300 bars et d'un débit maximum de 10 kg/h ;

- une pompe à cosolvant de 0 à 300 bars pour permettre l'apport progressif d'un cosolvant, tel que  
25 de l'eau à de 0,01 à 0,1 % en poids, dans le CO<sub>2</sub> dense sous pression ;

- un échangeur supercritique sous la forme d'une double enveloppe thermostatée ;

- un extracteur, sous la forme d'un autoclave d'un  
30 volume de 6 litres et d'une pression maximale de 300 bars doté d'une double enveloppe ;

- trois séparateurs de type cyclone, dotés de vannes de détente automatique.

Les pièces de liège à traiter sont placées dans l'autoclave et se présentent sous la forme de planches  
5 ou plaques d'une dimension de quelques dizaines de centimètres.

Les pièces de liège à traiter comportent deux lots différents :

- un premier lot de pièces de liège a subi une  
10 opération de bouillage, conforme aux pratiques usuellement admises pour le type de matériau ; à savoir, une immersion pendant 1 h 30 dans de l'eau à 100°C ;

- un second lot de pièces de liège n'a pas subi de  
15 bouillage.

Les deux lots ont été soumis à un traitement de supplémentation par une solution aqueuse de PCP (pentachlorophénol) et de TCA (trichloroanisole) par trempage dans un récipient pendant quelques heures, à  
20 savoir, de 1 à 5 heures, avec action d'ultrasons pour parfaire l'imprégnation des pièces de liège.

On mesure la teneur en PCP et en TCA des pièces de liège, avant et après traitement de ces pièces par le procédé de l'invention.

25 Ces mesures sont effectuées par broyage de l'échantillon, extraction liquide-solide, transformation en acétate pour le PCP, purification sur cartouche et analyses par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse.

30 Des tests mécaniques sont également réalisés sur des bouchons « tubés » dans les pièces (planches) de



liège traitées, non traitées, et bouillies et non bouillies. Ces tests sont les suivants :

- mesure de la pression de compression (PC), qui consiste à mesurer la pression à exercer pour amener un  
5 bouchon de liège de 24 mm de diamètre nominal jusqu'à 16 mm, qui est le diamètre de compression d'une boucheuse ;

- mesure de la pression de retour (Pret) qui est la mesure de la pression exercée par le bouchon de  
10 liège, lorsqu'il revient de 16 mm, qui est le diamètre de compression d'une boucheuse, jusqu'à 21 mm, qui est le diamètre maximal d'un col de bouteille.

Enfin, des essais de culture de la flore microbienne : levures, moisissures, germes aérobies  
15 mésophiles, entérobactéries, coliformes, bacillus et anaérobies sulfito-réducteurs, ont été réalisés par comptage sur milieux spécifiques d'ensemencement et évalués par la diminution du logarithme de la croissance de cette flore, après traitement par le CO<sub>2</sub>  
20 à l'état dense sous pression, avec et sans eau comme cosolvant.

Les exemples 1 et 2 suivants sont plus particulièrement relatifs à l'élimination de composés organiques à partir d'échantillons de liège,  
25 préalablement supplémentés à des taux très largement supérieurs à ceux normalement rencontrés dans les productions de liège destinées à la fabrication de bouchons.

Exemple 1.

On traite par le procédé de l'invention des pièces (planches) de liège représentant une quantité totale  
5 d'environ 400 g de produit.

Ces pièces n'ont pas subi de traitement de bouillage préalable.

Le taux initial de PCP et de TCA, après analyse selon le mode opératoire défini ci-dessus, s'est avéré  
10 être de 75 ppb pour chacun des produits contaminants.

Les conditions opératoires du procédé selon l'invention sont généralement les suivantes:

- cosolvant : eau distillée à environ 0,2 ‰ ;
- pressions opératoires : de 100 à 300 bars ;
- 15 - température : environ 50°C ;
- durée du traitement : de 1 à 5 heures.

A l'issue du traitement, ces pièces en liège font l'objet d'une analyse de la teneur résiduelle en PCP et en TCA.

20 On réalise aussi une mesure de la tenue mécanique, de bouchons « tubés » dans ces planches, par les mesures de pressions de compression, « PC » et de retour « Pret », décrites plus haut.

Pour cette dernière évaluation, des mesures ont  
25 été également effectuées sur des bouchons tubés dans des pièces (planches) témoins non traitées par le procédé de l'invention, de façon à comparer la tenue mécanique obtenue après traitement par le procédé de l'invention, à celle obtenue en l'absence de traitement  
30 par ce procédé.

La figure 2 regroupe les résultats obtenus en terme d'efficacité de nettoyage en %, qui est définie par un ratio des masses de contaminant (PCP ou TCA), mesurées par analyse dans les pièces avant et après  
 5 nettoyage par le procédé de l'invention et selon la formule suivante :

$$\text{Efficacité \%} = \left(1 - \frac{\text{masse de contaminant après traitement}}{\text{masse de contaminant avant traitement}}\right) \times 100.$$

10 L'efficacité de nettoyage est donnée sur la figure 2 pour différentes durées de traitement et pour chacun des contaminants PCP et TCA.

La figure 3 regroupe les résultats obtenus en ce qui concerne l'évaluation de la tenue mécanique (en  
 15 N/cm<sup>2</sup>) des bouchons tubés dans les pièces (planches) de liège traitées ou non traitées, par chacune des deux mesures de pression de compression « PC », et de pression de retour « Pret ».

Un témoin n'ayant pas été traité par le procédé de  
 20 l'invention est utilisé comme référence.

On se reportera au Tableau 1 pour les résultats des tests relatifs à la tenue mécanique des bouchons tubés dans des planches de liège traitées et non traitées par le procédé de l'invention.

25 Sur le tableau sont également indiquées les conditions spécifiques du traitement selon l'invention, mises en œuvre dans cet exemple.

Exemple 2

On traite par le procédé de l'invention des pièces (planches) de liège représentant une quantité totale  
5 d'environ 400 g de produit.

A la différence de l'exemple 1, ces pièces subissent, au préalable, un traitement par bouillage (immersion pendant 1 h 30 dans de l'eau proche de 100°C ).

10 Le taux initial de PCP et de TCA déterminé par analyse, selon le mode opératoire défini ci-dessus, s'est avéré être de 50 ppb pour chacun des produits contaminants.

On effectue sur les pièces (planches) en liège les  
15 mêmes mesures que celles effectuées dans l'exemple 1.

Ces mesures sont également réalisées sur des bouchons de la pièce témoin non traitée par le procédé de l'invention.

De la même manière que pour l'exemple 1, les  
20 résultats relatifs à l'efficacité de nettoyage sont donnés sur la figure 2 ; tandis que les résultats relatifs à la tenue mécanique des bouchons tubés dans les pièces (planches) sont donnés sur la figure 3 et sont également mentionnés dans le Tableau 1.

25

Tableau 1

Planches bouillies (B)			PC (N/cm <sup>2</sup> )	Pret (N/cm <sup>2</sup> )
120 bars, 60°C, 1h, 6,5 kg/h	Essai P1	Témoin B	26	1,8
		BP1	28	1,8
250 bars, 60°C, 5 h, 10 kg/h	Essai P2	Témoin B	26	1,8
		BP2	30	1,8
Planches non bouillies (AVB)			PC (N/cm <sup>2</sup> )	Pret (N/cm <sup>2</sup> )
120 bars, 60°C, 1 h, 6,5 kg/h	Essai P1	Témoin AVB	29	1,6
		AVBP1	26	1,7
250 bars, 60°C, 5 h, 10 kg/h	Essai P2	Témoin AVB	29	1,6
		AVBP2	27	1,9

\* PC : Pression de compression

Pret : Pression de retour

5

L'analyse des résultats obtenus dans les exemples 1 et 2, en ce qui concerne l'efficacité de nettoyage (figure 2), montre qu'une efficacité très proche de 100 % est obtenue après traitement, selon l'invention, par le CO<sub>2</sub> dense, sous pression, que ce soit pour l'extraction du PCP, avec une efficacité allant de 84 à 100 %, ou que ce soit pour l'extraction du TCA qui est de 100 %, dans tous les cas.

Dans l'exemple 1, sur les échantillons non bouillis, l'efficacité s'échelonne entre 84 et 92 % en ce qui concerne l'extraction du PCP soit une tenue résiduelle de 12 à 6 ppb pour une charge initiale de 75 ppb.

L'efficacité obtenue sur l'extraction du TCA est totale et égale à 100 %, ce qui correspond à une teneur résiduelle en TCA inférieure à la limite de détection de la méthode d'analyse mise en oeuvre.

Dans l'exemple 2, sur les échantillons bouillis, l'efficacité d'extraction du PCP s'avère légèrement meilleure et s'échelonne entre 94 et 100 %, ce qui correspond à une teneur résiduelle allant de 3 ppb à  
5 une valeur inférieure à la limite de détection de la méthode d'analyse des PCP et TCA et ce, pour des conditions de traitement identiques à celles de l'exemple 1, mais avec une charge initiale plus faible de 50 ppb en PCP et TCA.

10 L'efficacité d'extraction sur le TCA est totale et de 100 %.

Pour ce qui est des résultats obtenus, en ce qui concerne la tenue mécanique des bouchons tubés dans les pièces (planches) de liège traitées (figure 3),  
15 l'ensemble des résultats des exemples 1 et 2 montre une excellente tenue mécanique des pièces de liège traitées par le CO<sub>2</sub>, selon le procédé de l'invention.

On constate, lors des mesures de pressions de compression PC, une différence qui n'excède pas 5 N/cm<sup>2</sup>  
20 entre les bouchons tubés dans les pièces témoins non traitées au CO<sub>2</sub>, comparée à ceux tubés dans les pièces nettoyées par le CO<sub>2</sub>.

De plus, la variation affectant la tenue mécanique est du même ordre de grandeur pour les bouchons tubés  
25 dans les pièces traitées que celle normalement obtenue sur bouchons tubés dans les pièces témoins, comme le démontrent les valeurs suivantes de la tenue mécanique :

- bouchons tubés dans des pièces témoins non  
30 traitées au CO<sub>2</sub> :

27,5  $\pm$  1,7 N/cm<sup>2</sup> (pour n = 4) ;

- bouchons tubés dans des pièces traitées au CO<sub>2</sub>  
(exemples 1 et 2) :

5

27,8  $\pm$  1,7 N/cm<sup>2</sup> (pour n = 4).

De la même manière, on ne constate pas de  
variation significative sur les résultats obtenus lors  
10 de la mesure des pressions de retour Pret où les  
valeurs obtenues sont de :

1,7  $\pm$  0,1 N/cm<sup>2</sup> (n = 4) pour les pièces témoins ;

15

1,8  $\pm$  0,1 N/cm<sup>2</sup> (n = 4) pour les pièces traitées  
(exemples 1 et 2).

On constate enfin que la densité du CO<sub>2</sub> ne  
constitue pas un paramètre plus prépondérant que le  
20 temps de traitement ou que la charge initiale de  
composés organiques responsable du goût indésirable  
(PCP et TCA).

Les résultats présentés ci-dessus montrent que les  
pièces de liège traitées par le procédé de l'invention  
25 sont totalement aptes à subir un emboutissage et/ou à  
servir pour le bouchage de produits viticoles.

Exemple 3

Cet exemple montre l'efficacité anti-microbienne du procédé selon l'invention, lorsque de l'eau, en tant  
5 que solvant, est ajoutée au fluide dense sous pression.

Des pièces d'un substrat similaire au matériau décrit (liège) sont ainsi traitées par du CO<sub>2</sub> dense sous pression, dans lequel a été ajouté de l'eau, à raison de 0,02 % en poids, à une pression de 300 bar et  
10 à une température allant de 0 à 60°C.

On détermine la croissance des micro-organismes par le mode opératoire décrit plus haut.

On traite, dans les mêmes conditions, des pièces de substrat (liège) équivalentes, mais sans que de  
15 l'eau ne soit ajoutée au fluide dense sous pression et on détermine, de nouveau, la croissance des micro-organismes.

Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure 4, qui indique la variation logarithmique de la  
20 croissance microbienne obtenue en fonction de la température (en °C) appliquée lors du traitement.

La courbe en trait plein est la courbe relative au traitement par CO<sub>2</sub> additionné d'eau, tandis que la courbe en traits pointillés est relative au traitement  
25 par CO<sub>2</sub> seul, sans addition d'eau.

On constate que le traitement réalisé à l'aide de CO<sub>2</sub> dense sous pression induit au maximum une diminution de la croissance microbienne d'un facteur 100, et cela seulement pour une température de  
30 traitement de 60°C.



En revanche, cette diminution atteint un facteur 1 million pour une température de 40°C, lorsque le CO<sub>2</sub> est associé à de l'eau.

Sans vouloir être lié par une quelconque théorie,  
5 il est probable que l'eau, même en faible proportion, en présence de CO<sub>2</sub>, produit de l'acide carbonique et confère un pH acide au mélange.

L'action conjuguée de la pression et de l'acidité induit alors un effet fortement néfaste à la survie des  
10 micro-organismes présents.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement du liège ou d'un matériau à base de liège, dans lequel on met en contact le liège  
5 ou ledit matériau à base de liège avec un fluide dense sous pression, à une température de 10 à 120°C et sous une pression de 10 à 600 bars.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la mise en contact est réalisé à une température de 40  
10 à 80°C et sous une pression de 100 à 300 bars.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, dans lequel ledit fluide dense sous pression est à l'état supercritique.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 3, dans lequel on effectue des  
15 cycles de compression/décompression.

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel lesdits cycles de compression/décompression sont réalisés avec une amplitude de variation de pression de  
20 10 à 100 bars et des intervalles de temps de 10 secondes à quelques minutes, par exemple 10 minutes.

6. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit fluide est choisi parmi le dioxyde de carbone ; l'hexafluorure de soufre ; l'oxyde nitreux ; le  
25 protoxyde d'azote ; les alcanes légers ayant, par exemple, de 1 à 5 atomes de carbone, tels que le méthane, le propane, le butane, l'isobutane et le pentane ; les alcènes, comme l'éthylène et le propylène ; et certains liquides organiques, comme le  
30 méthanol et l'éthanol.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel un cosolvant est ajouté au fluide dense sous pression.

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel  
5 ledit cosolvant est choisi parmi l'eau ; les solutions aqueuses ; les alcools, par exemple, les alcools aliphatiques de 1 à 5 atomes de carbone, tels que l'éthanol, le méthanol, le butanol ; les cétones ; et leurs mélanges.

10 9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel lesdites solutions aqueuses sont des solutions tampons, telles que des solutions tampons de phosphate et/ou d'hydrogénophosphate ; des solutions d'antifongiques et/ou d'antibiotiques, telles que la pénicilline ; des  
15 solutions d'antioxydants, telles que des solutions d'acide ascorbique.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 et 8, dans lequel ledit cosolvant est ajouté au fluide dense, sous pression, à raison de 0,01  
20 à 10 % en poids.

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel ledit cosolvant est ajouté au fluide sous pression, à raison de 0,02 à 1 % en poids.

12. Procédé d'extraction sélective des composés  
25 organiques contaminants à partir du liège ou d'un matériau à base de liège, dans lequel ledit matériau est traité par le procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 11.

13. Procédé d'extraction sélective selon la  
30 revendication 12, dans lequel lesdits composés

organiques sont des composés responsables de goûts et/ou odeurs indésirables.

14. Procédé d'extraction selon la revendication 13, dans lequel lesdits composés organiques  
5 responsables de goûts et/ou odeurs indésirables sont des (poly)chlorophénols et autres composés phénoliques ; et des (poly)chloroanisoles et autres dérivés de l'anisole.

15. Procédé selon la revendication 12, dans lequel  
10 lesdits composés organiques sont le pentachlorophénol (PCP), le trichloroanisole (TCA) et le tétrachloroanisole (TeCA).

16. Procédé d'extraction selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, dans lequel le fluide  
15 dense, sous pression est le CO<sub>2</sub>, et le cosolvant est de l'eau ou une solution aqueuse.

17. Procédé de traitement ou d'extraction, selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans lequel, suite au traitement ou à l'extraction par le  
20 fluide dense sous pression, le fluide et les extraits sont séparés par une ou plusieurs étapes et le fluide sous forme gazeuse est recyclé.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans lequel le liège ou ledit  
25 matériau à base de liège est préalablement ou postérieurement, audit traitement ou à ladite extraction, par le fluide dense sous pression, soumis, en outre, à un traitement mécanique et/ou chimique , plus particulièrement un traitement par de l'eau chaude  
30 ou bouillante, communément appelé « traitement de bouillage ».

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans lequel ledit liège ou ledit matériau à base de liège est mis en forme préalablement ou postérieurement audit traitement ou à ladite  
5 extraction par le fluide dense sous pression ; ou préalablement audit traitement mécanique et/ou chimique, éventuel précédant ledit traitement ou ladite extraction par le fluide dense sous pression ; ou postérieurement audit traitement mécanique et/ou  
10 chimique éventuel, suivant ledit traitement ou ladite extraction par le fluide dense sous pression.

20. Procédé selon la revendication 19, dans lequel le liège ou ledit matériau à base de liège est mis sous la forme de bouchons, planches, plaques.

15 21. Procédé de fabrication de bouchons en liège ou en matériau à base de liège, comprenant au moins une étape de traitement ou d'extraction selon l'une quelconque des revendications 1 à 18.

22. Installation de fabrication de pièces en liège  
20 ou en matériau à base de liège, tels que des bouchons, comprenant une installation de traitement ou d'extraction par mise en contact dudit liège ou dudit matériau avec un fluide dense sous pression dans les conditions spécifiées dans l'une quelconque des  
25 revendications 1 à 18.

23. Procédé de désinfection ou aseptisation du liège ou d'un matériau à base de liège par mise en contact du liège ou dudit matériau à base de liège avec un fluide dense sous pression et additionné d'un  
30 cosolvant.

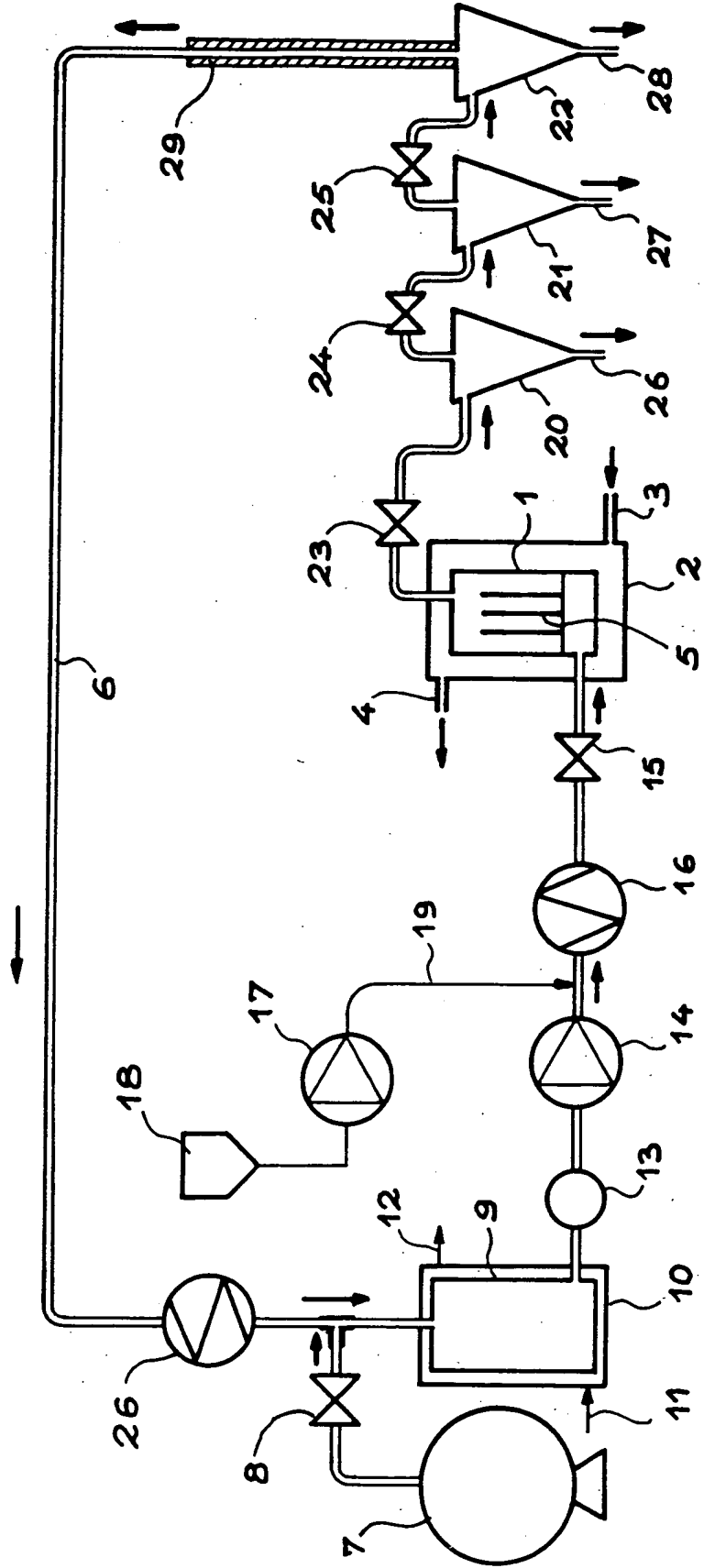


FIG. 1

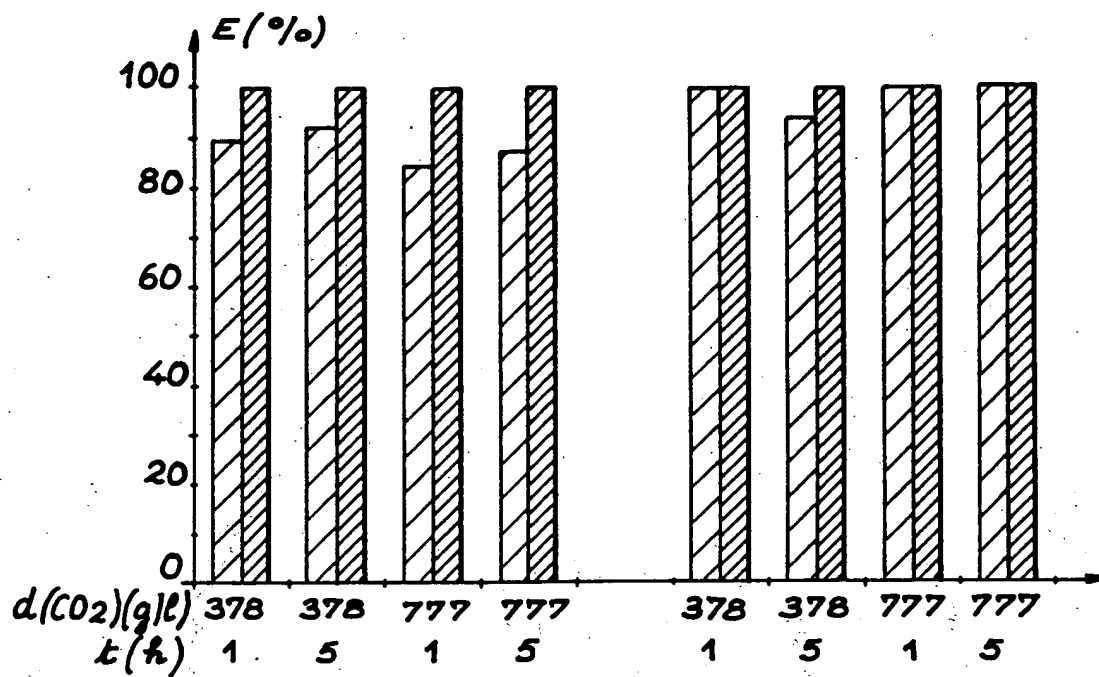


FIG. 2

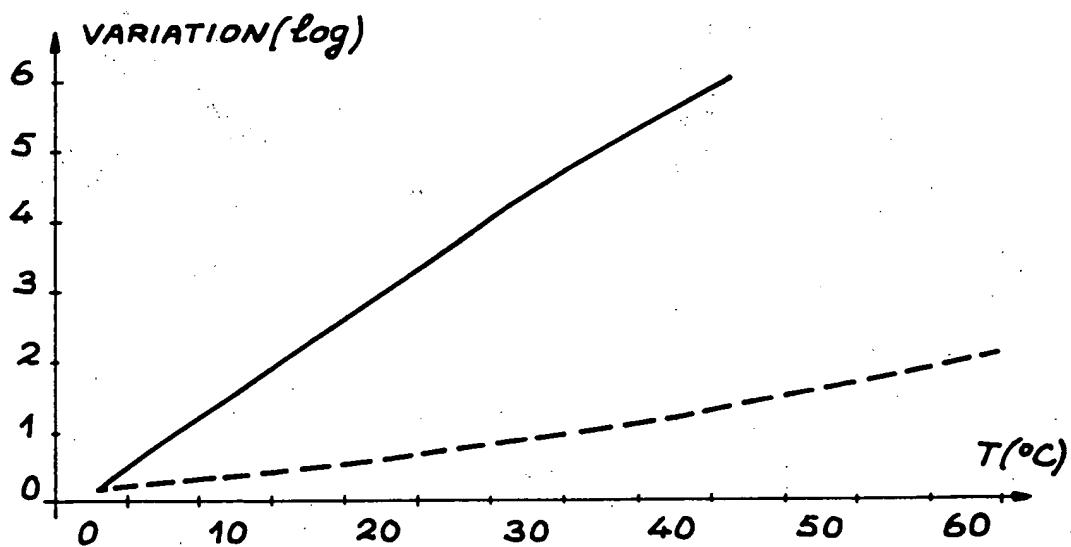
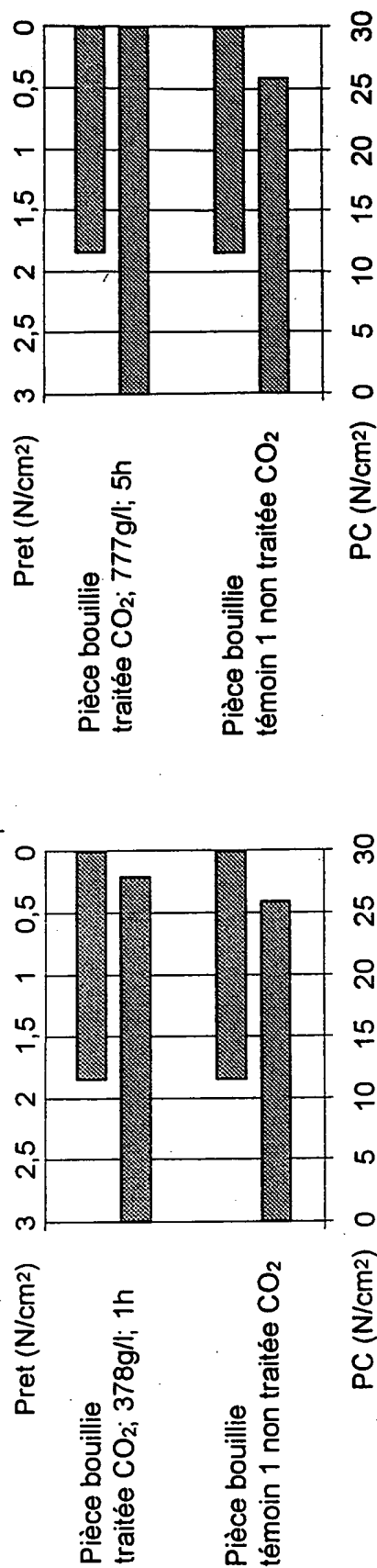


FIG. 4



3 / 3

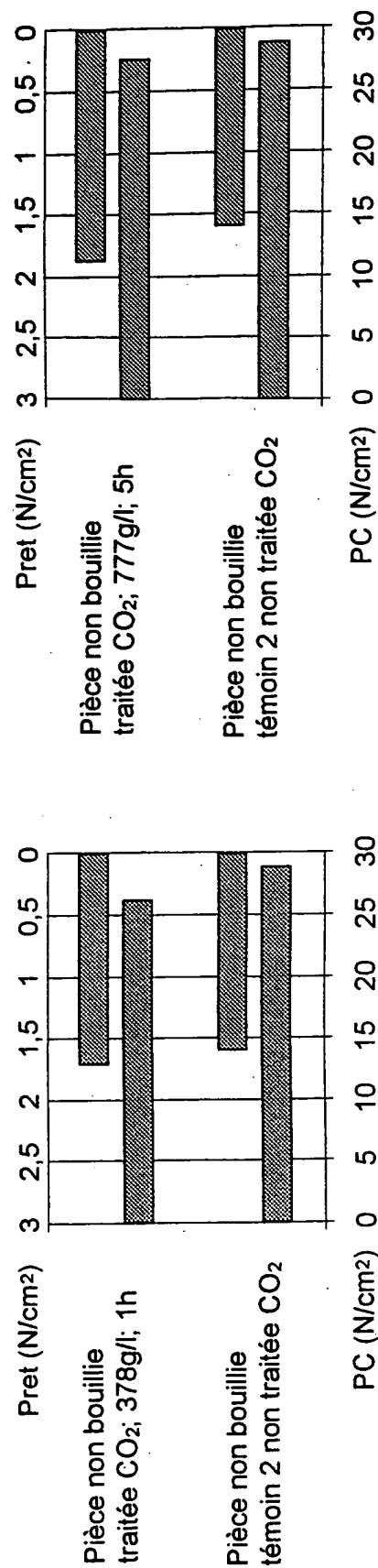


FIG. 3